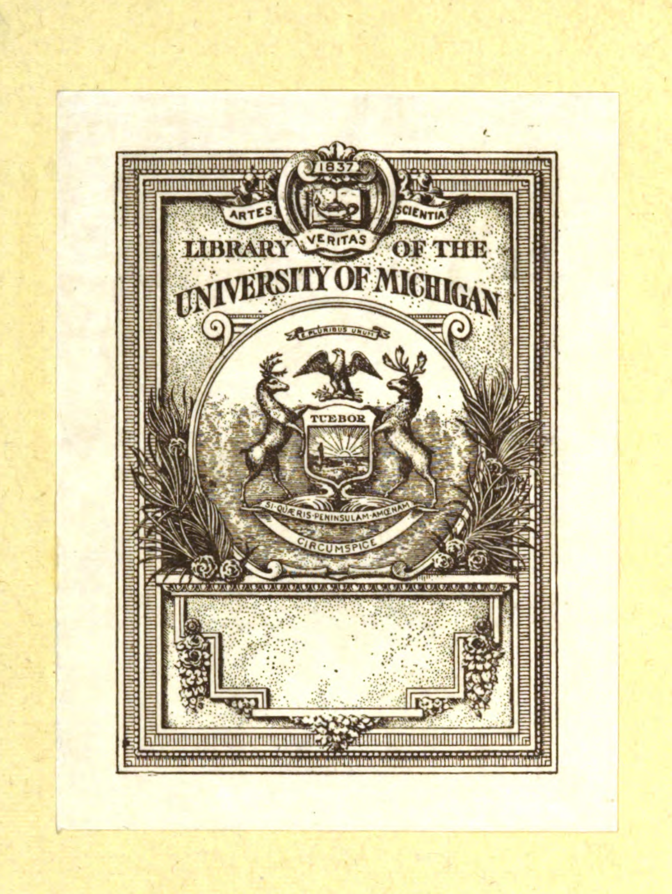

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUÆRIS PENINSULAM AMŒNAM
CIRCUMSPICE


Digitized by Google

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

BAND XVII

Mit 4 Tafeln





Leipzig, 1918

Verlag von Johann Ambrosius Barth



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des XVII. Bandes.

(August 1917 bis Juni 1918.)

Originalarbeiten.

Namen- und Sachregister.

XVII. Band. Ausgegeben im August 1917. Heft 1 u. 2.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

Mit drei Tafeln



1917

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16



*Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.—.
Porto für die direkte Zusendung im Inlande Mark 1.20, nach dem Auslande Mark 2.40.*



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

H. Lehmann, Beiträge zur Theorie und Praxis der Farbenstereoskopie. (Mit 11 Figuren im Text.)

Eduard Schloemann, Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Bergstraße 5.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVII. Band. 1917. Heft 1/2.

Jod und Jod-Thiocarbamid als subtraktive[1]) Abschwächer für Negativ und Positiv.

Von

S. Becher und M. Winterstein (Rostock).

Mit 3 Tafeln.

Die Möglichkeit, das Silber eines photographischen Bildes durch Einwirkung von Jod in Jodsilber überzuführen, ist von der photographischen Technik nur gelegentlich ausgenutzt worden. Im nassen Collodiumverfahren hat man auf diesen Prozeß eine Verstärkungsmethode gegründet, bei der das Jodsilber durch Einwirkung von Schwefelkalium oder Schwefelammonium in schwarzes, stark deckendes Schwefelsilber übergeführt wird.

Umgekehrt läßt sich auf die Umsetzung des Bildsilbers in Jodsilber aber auch ein Abschwächungsverfahren gründen; denn das Jodsilber läßt sich auflösen. Ein solches Jodabschwächungsverfahren wird im folgenden beschrieben; es hat bisher in die photographische Praxis keinen Eingang gefunden, sei es dadurch, daß der Weg ganz unbeachtet blieb, sei es, weil bei gelegentlichen Anwendungen des Jod zu ähnlichem Zwecke seine Vorteile nicht zum Bewußtsein kamen. In den bekannten Kompendien und Handbüchern von David (1905 und 1916), Lüppo-Cramer (1903), Miethe (1902), Schmidt (1915), Stolze (1903) H. W. Vogel (1897), E. Vogel-Weiss (1916), Luther (1899) findet sich überhaupt keine Notiz über Jodabschwächung, doch ist das Jod für einige verwandte

[1]) Bekanntlich bezeichnet man einen Abschwächer als „subtraktiv", wenn er bei seiner Einwirkung sowohl an den dünnen Partien wie an den dichten Stellen eines Negativs ungefähr gleichviel fortnimmt. Er heißt „subproportional", wenn er von den Dichten weniger Silber entfernt als von den schwachen Negativteilen. Umgekehrt greift ein „proportionaler" Abschwächer die dichten Stellen entsprechend der größeren Silbermenge stärker und ein „superproportionaler" sogar unverhältnismäßig stärker an. Vgl. Fig. 3. Es handelt sich bei dieser Einteilung um Scheidung repräsentativer Typen, die aber durch Zwischenformen verbunden sind, selbst ein und derselbe Abschwächer kann, je nach der Konzentration oder der Einwirkungsdauer, verschieden arbeiten. (Vgl. über diese Klassifikation R. Luther 1910 und E. Goldberg 1912 S. 751 und 752).

Spezialzwecke angewendet worden, so von H. W. Vogel (nach F. Schmidt 1912, S. 176, und 1915, S. 68) zur Beseitigung von Grünschleier, von Schering (nach H. Schmidt 1907, S. 115, und E. Vogel 1916, S. 241) zur Entfernung entwickelter Scheuerstreifen von glänzendem Bromsilberpapier, von A. Lainer (nach F. Schmidt 1912, S. 293) zur gänzlichen Beseitigung einzelner Bildstellen oder endlich zum Schreiben auf der Schichtseite von Silber-Negativen (F. Schmidt 1912, S. 391) und -Positiven (Eder 1912, S. 147). Von solchen Spezialanwendungen hätten Versuche über die Anwendung des Jods zum Abschwächen ausgehen können, doch scheint bisher niemand auf die wertvollen Eigenschaften aufmerksam geworden zu sein, die eine allgemeine Verwendung des Jods als Abschwächer angebracht erscheinen lassen.

Das ist um so auffallender, als sich in Reproduktionsanstalten eine Verbindung des Jods, das Jodcyan, als Abschwächungsmittel einen Platz erobert zu haben scheint. Der schon von Monckhoven (Traité de Phot. 1880, p. 190) angegebene Jodcyanabschwächer wurde von Eder zur Abschwächung von Strichreproduktionen und Rasternegativen (Autotypien) beim nassen Kollodiumverfahren empfohlen (Eder 1895, S. 277 und 315, ferner 1912, S. 46 u. 47). Der Jodcyanabschwächer wird hergestellt durch Zugabe einiger Tropfen Jodkaliumlösung (1 : 2 : 100) zu 4—1 % Cyankaliumlösung in Wasser, wobei die Jodkaliumlösung unter Bildung von Jodcyan entfärbt wird [1])

Cyankalium übt bekanntlich schon für sich eine nicht unbedeutende abschwächende oder wenigstens klärende Wirkung aus, es setzt bei Luftzutritt etwas Silber zu AgCN um, das in Verbindung mit KCN als Komplexsalz auftritt. Bei der Abschwächung durch Jodcyan scheint jedoch nicht die Bildung von AgCN, sondern von AgJ, also das Jod vorherrschend zu sein; in der Tat erhält man auch eine Abschwächung, wenn man das Negativ erst mit Jod-Jodkaliumlösung und darauf zur Lösung des Jodsilbers mit Cyankalium behandelt, genau so wie man durch vorherige Anwendung von Quecksilberchlorid, Eisenchlorid oder Kupferchlorid Chlorsilber erhält, das sich gleichfalls durch Fixieren entfernen läßt.

[1]) Eder (l. c.) und Hanneke, der den Jodcyanabschwächer gleichfalls für das nasse Kollodiumverfahren anführt (1913, S. 70), erwähnen den Jodcyanabschwächer für die Behandlung von Gelatineplatten nicht, obwohl er auch dafür — wie wir uns überzeugten — anwendbar ist. Ausschlaggebend aber für die Beschränkung des Jodcyanabschwächers auf ein Spezialgebiet der Photographie ist die enorme Giftigkeit des dabei verwendeten Cyankaliums.



Beim nassen Kollodiumverfahren, bei dem gern Cyankali zum Fixieren verwendet wird, liegt es nahe, auch zum Abschwächen Cyankali anzuwenden. Cyankalium ist an sich auch zur Lösung des gebildeten Jodsilbers weitaus am besten geeignet; denn eine 5%ige Lösung davon löst über 13mal soviel Jodsilber, als eine starke (20 : 100) Fixiernatronlösung; dagegen ergibt beim Bromsilber ein Vergleich der Lösungsvermögen der genannten Konzentrationen für Cyankali nur einen geringen Vorteil, und Chlorsilber endlich ist in jener Thiosulfatlösung mehr als doppelt so reichlich löslich.

Trotzdem reicht die Löslichkeit des Jodsilbers in starken Fixiersalzlösungen durchaus hin, um das bei Jodabschwächung gebildete Jodsilber zu lösen. Wir verwendeten daher bei unseren Versuchen von vornherein starke Fixiernatronlösungen (1 : 4 Wasser), die das Jodsilber einer abgeschwächten Platte in kürzester Zeit, jedenfalls in wenigen Minuten entfernen. Damit ist dem von uns empfohlenen Jodabschwächer allgemeine Anwendbarkeit auch außerhalb der Reproduktionsanstalten verliehen.

Die Anwendung des Fixiernatrons an Stelle des Cyankaliums bringt noch einen anderen wesentlichen Unterschied mit sich. Der Jodcyanabschwächer kann und wird in Mischung, in einer einzigen Lösung angewendet, das Jodcyan entfaltet seine umsetzende Wirkung in der Cyankaliumlösung, die das Umsetzungsprodukt gleich bei der Entstehung auflöst. Er verhält sich in dieser Hinsicht genau so, wie der Farmersche Blutlaugensalzabschwächer, bei dem die Umsetzung des Silbers in Cyansilber in Gegenwart von Fixiersalz erfolgt, das auch hier sofortige Lösung des Umsetzungsproduktes bewirkt. Das Ferricyankalium wird in der für die Abschwächung erforderlichen Zeit vom Fixiersalz nicht zersetzt, so daß auch hier Silbersalzbildung und Lösung gleichzeitig in derselben Lösung stattfinden können, wie beim Jodcyanabschwächer, bei dem das Jod zwar entfärbt und in Jodcyan übergeführt wurde, aber ohne Verlust der Fähigkeit, Jodsilber zu bilden.

Im Gegensatz dazu erleidet das Jod in Thiosulfat nicht nur die bekannte Entfärbung, sondern verliert durch Überführung in Jodnatrium auch seine silberumsetzenden Eigenschaften, denn Jodnatrium verwandelt ebenso wie Jodkalium das Bildsilber nicht in Jodsilber[1]) um, dieses bildet vielmehr in Fixiernatron umgekehrt Na-J.

[1]) Eine Lösung von Jodkali (1 g) in Fixiernatron (100 ccm 25%), wie sie A. Lainer zum Entschleiern empfohlen hat (Hanneke 1913, S. 41), erscheint uns zum wenigsten unrationell. Obwohl wir die Negative nach Vorschrift 8—10 Stunden (!)

Man kann also umsetzendes und lösendes Mittel in diesem Falle im Gegensatz zum Jodcyan- und Ferricyankaliumabschwächer nicht mischen, sondern muß sie in getrennten Lösungen zur Anwendung bringen. Das könnte als Nachteil unseres Abschwächers gegenüber dem Jodcyan- und dem Farmerschen Abschwächer erscheinen, ist aber in Wahrheit ein Vorteil. Denn die Vernichtung der Jodwirkung durch das Fixiersalz bedeutet gleichzeitig eine momentane Unterbrechung der Abschwächung, da die Thiosulfat–Jodumsetzung bekanntlich auch in verdünntesten Lösungen stattfindet und sich daher sofort auch in den tieferen Schichten der Bildgelatine geltend macht.

Umgekehrt zeigt sowohl der Jodcyanabschwächer als auch der Farmersche Blutlaugensalzabschwächer eine unangenehme Nachwirkung. Nimmt man das Bild erst in dem Augenblick aus dem Farmerschen Abschwächer, in dem es gerade den gewünschten Grad der Abschwächung aufweist, so findet man es später zu weit abgeschwächt; diese unangenehme Eigenschaft ist jedem bekannt, der einmal mit diesem gebräuchlichsten Abschwächer gearbeitet hat; man findet deshalb in Lehrbüchern unverzügliches lebhaftes Waschen nach der Anwendung anempfohlen (z. B. bei David 1905, S. 98 und 1916, S. 106 u. 107; Eder, 1912, S. 31; Hanneke 1913, S. 39; Miethe 1901, S. 250; F. Schmidt 1912, S. 194 und E. Vogel 1916, S. 192). Sie warnen ausdrücklich vor der Nachwirkung und raten, die Behandlung schon vor völliger Erreichung des gewünschten Abschwächungsgrades zu unterbrechen. Es ist jedoch sehr schwer, in solchen Dingen den richtigen Augenblick zu treffen. Selbst saures Fixiersalz unterbricht die Abschwächung nicht sofort[1]; und konzentrierte saure Sulfitlauge gebraucht sogar eine bis mehrere Minuten, um einen Zusatz von 10%iger Lösung von rotem Blutlaugensalz zu Ferrocyankalium zu reduzieren, das, nebenbei bemerkt, auch seinerseits, wenn auch nur langsam, im Laufe von Stunden abschwächend wirkt. Die resultierende Abschwächung ist dabei übrigens eine mehr proportionale als bei dem Ferricyankalium-

in der Lösung ließen, war die Wirkung gering und muß zudem teilweise auf das Fixiernatron allein bezogen werden, dessen abschwächende Wirkung in so langer Zeit sich geltend macht.

[1]) Miethe (1902, S. 250) rät sogar den Blutlaugensalzabschwächer mit saurer Fixiernatronlösung anzusetzen, die Abschwächungslösung sei dann auch in gemischtem Zustand längere Zeit haltbar. An der zitierten Stelle gibt Miethe die geeignete Ansäuerung nicht an; allgemein können wir dem Rat nicht zustimmen.

abschwächer (Versuch 32), das schwarze Bild hellt sich durch Umfärbung in braune Tone auf.

Der Jodcyanabschwächer mit Cyankalium leidet, wie wir bei zahlreichen Versuchen erkannten, an demselben Übelstand der Nachwirkung. Wir stellten fest, daß sich die Jodwirkung des Jodcyans durch Nachbehandlung mit Fixiersalzlösung unterbrechen läßt, daß aber die Cyanwirkung erhalten bleibt. Diese Wirkung ist jedoch viel erheblicher als man denken könnte. Reine Cyankaliumlösung von 2—3 % stellt schon für sich genommen einen sehr wirksamen Abschwächer, z. B. für Entwickelungspapier dar, mit der man einen dichter Schleier in 2 Minuten beseitigen kann. Streifen 1, Fig. 1 a, wurde in 3 %iger KCN-Lösung in 2,5 Minuten entschleiert, und zwar in ausgezeichnet subtraktiver Weise. Dann wurde 2 % Jod-Jodkaliumlösung (1 : 2 : 200 Wasser) zugefügt und der mit 1 identische Streifen 2 eingelegt. Durch die Jodwirkung wurde die Abschwächungswirkung in einer Minute erreicht. Endlich wurde nunmehr zu der Lösung die der Jodmenge äquivalente Thiosulfatmenge zugesetzt und Streifen 3 unmittelbar nachher eingelegt. Dieser Streifen wurde wieder in genau derselben Zeit zu demselben Grade abgeschwächt, wie der in der reinen KCN-Lösung behandelte. Die Jodlösung wurde außer Kraft gesetzt, während die Cyankaliwirkung blieb (Versuch 34). Endlich (Versuch 35) wurde nun ein Übermaß von Thiosulfat zugesetzt (50 ccm Konzentr. 1 : 4 zu 50 ccm 3 % KCN). Durch diese Verdünnung auf die Hälfte wurde das Abschwächungstempo des Cyankaliums auf die Hälfte herabgesetzt, in doppelter Zeit ergab sich aber dieselbe Abschwächung wie vor dem Fixiersalzzusatz. Damit kann als bewiesen gelten, daß nur die Jod-, nicht aber die Cyankaliwirkung des Jodcyanabschwächers durch Fixiersalz gehemmt wird (vgl. auch Fig. 7, Streifen 2). Zur Unterbrechung der Abschwächungswirkung des Jodcyanabschwächers würde also auch das Cyankali noch eine besondere Nachbehandlung (etwa durch ein Oxydationsmittel) notwendig machen.

Die unkontrollierbare Nachwirkung des Farmerschen Abschwächers würde an sich bedenklich genug sein, um den Stab über ihn zu brechen, man wird aber auf die eigenartig subtraktive Wirkung des Blutlaugensalzabschwächers hinweisen und ihn deshalb unentbehrlich finden. In der Tat arbeitet der Farmersche Abschwächer von der Oberfläche her in die Tiefe, beseitigt zuerst einen allgemeinen Schleier, dann erst die Halbtöne und läßt die Schwärzen dementsprechend lange wenig beeinflußt. Hierzu sei zunächst be-

merkt, daß nach unseren Versuchen reine Cyankalilösung ebenso subtraktiv abschwächt[1]) (Fig. 1b) und, abgesehen von der Giftigkeit, dem Farmerschen Abschwächer vorzuziehen ist. Auch der Jodcyanabschwächer wirkt in gleicher Weise (Fig. 1a), wie sich schon aus seiner Verwendung zur Reduzierung der Rasterpunkte (Eder, 1912, S. 47), zur Entschleierung (Eder 1897, S. 277 u. 315) und Klärung (Hanneke 1913, S. 70) von Negativen beim nassen Kollodiumverfahren entnehmen läßt, und wie unsere Versuche für Gelatine-Negative und -Positive bestätigten. Unsere Beobachtung, daß auch Jod für sich eine ausgesprochen subtraktive Abschwächungswirkung zeigt, wurde der Anlaß zu dieser Mitteilung. Eder (1897, S. 277) behandelt die Umsetzung des Silberbildes in Chlorsilber durch Anwendung von Eisenchlorid, Kupferchlorid oder Quecksilberchlorid ohne einen Unterschied gegenüber der Jodwirkung zu erwähnen, auch Namias übersieht die Besonderheit der Jodwirkung, indem er sie mit der Chloridwirkung zusammenwirft und als bedeutungslos beiseite läßt (1907, S. 321). Wie falsch dieses Zusammenwerfen ist, zeigt der Vergleich der 3 Streifen von Figur 2 (Versuch 24, ferner weitere Versuche 25, 26, 21—23), von denen der erste mit Jod, der zweite mit Alaun-Permanganat, der dritte mit Kupferchlorid abgeschwächt wurde. Streifen 4 ist ein unveränderter Kontrollstreifen. Es ist deutlich, daß $KMnO_4$, wie bekannt, ungefähr proportional abschwächt, Kupferchlorid deutlich die Schwärzen unter Schonung der Weißen angreift, wogegen Jod die schwachen Töne abträgt, ohne die Tiefen wesentlich anzugreifen. Jod und Kupferchlorid verhalten sich also diametral verschieden, indem ersteres wie Blutlaugensalz, letzteres dagegen wie Persulfat wirkt!

Entsprechende vergleichende Versuche wurden auch mit Stufenstreifen von Platten angestellt, wobei stets, wie auch bei den Versuchen mit Papieren, die nächste Stufe doppelt so lange exponiert war wie die vorige. Die gebrauchten Papierstufenstreifen waren Abzüge eines solchen Plattennegativs. Bei den Platten ließ

[1] Auch Miethe bemerkt (1902, S. 250), daß Cyankaliumlösungen „hauptsächlich in den Schatten wirken“ und glaubt, daß sie deshalb praktisch nicht gebraucht würden. Namias urteilt ähnlich (1907, S. 319): „Das Cyankalium hat den Nachteil, daß es zu sehr auf die Halbtöne der Negative wirkt.“ In Wirklichkeit handelt es sich nicht um einen Nachteil, sondern um eine ausgesprochene Abschwächungsart, die nicht für alle Abschwächungsaufgaben, für einige (Entschleierung) aber besonders geeignet ist.



sich auch der Ammon.-Persulfatabschwächer anwenden, der bei dem gewählten Papier (Ridax) versagte (sowohl mit H_2SO_4-Zusatz als auch in 15%iger Kalialaunlösung, in der Persulfat bei Platten, ähnlich wie Permanganat (F. Schmidt 1912, S. 197), vorzüglich wirkt). Es ergab sich, daß sich die verschiedenen Abschwächer in einer Reihe anordnen lassen: Jod, Cyankali, Farmers rotes Blutlaugensalz, Namias'-$KMnO_4$[1]), Spillers-Kupferchlorid, Lumières-Ammoniumpersulfat, von denen die nach rechts folgenden in ihrer Wirkung immer mehr die Schwärzen des Bildes angreifen (Figur 3, Versuch 30 u. 31). Das Ammoniumpersulfat greift die Schwärzen unter Schonung der schwachen Stufen am stärksten an, nicht ganz so ausgesprochen, aber immer noch deutlich entkräftigend wirkt Kupferchlorid, ziemlich proportional helle und dunkle Partien angreifend das Permanganat.

Zahlreiche Versuche (10, 12—18, 27—29) bewiesen, daß Jod, KCN und Ferrocyankalium gleicherweise subtraktiv abschwächen (siehe Figur 4 u. 5), allgemein läßt sich nicht sagen, welches am ausgesprochensten wirkt, weil die Wirkung des Farmerschen Abschwächers verschieden ausfallen kann. Vielleicht ist dabei der Zustand der Gelatineschicht in unbekannter Weise von Einfluß. Zeitweise schien mir nach Mißerfolgen das Alter der verwendeten Ferricyankaliumlösung verantwortlich, was sich aber in planmäßigen vergleichenden Versuchen mit frischer und alter Lösung nicht feststellen ließ, alte und frische Lösungen schwächten ungefähr gleich subtraktiv ab (Versuch 17 u. 19). F. Schmidt (1912, S. 195) gibt an, daß die Mischung frischer Lösungen von Blutlaugensalz und Fixiernatron sich erheblich schneller entfärbten als alte. Wir haben unter gleichen Bedingungen über ein Jahr alte und frisch angesetzte Ferricyankaliumlösung mit derselben wochenalten Fixiernatronlösung gemischt und die Entfärbungszeit beobachtet. Dabei ergab sich kein deutlicher Unterschied (danach könnte nur das Alter der Fixiernatronlösung von Einfluß sein).

Hier seien noch die Zahlen einer hergehörigen Versuchsserie angeführt, weil sich daraus noch ein anderes bemerkenswertes Resultat ergibt.

---

[1]) Das Verdienst, den sauren $KMnO_4$-Abschwächer eingeführt zu haben, gebührt R. Namias, der über seine Entdeckung zuerst auf dem Photogr. Kongreß in Florenz 1899 berichtete (1907, S. 326); wir finden die abschwächende Wirkung des Permanganats jedoch schon zwei Jahre früher bei Vogel (1897, S. 189) im Bromsilber-Kollodiumverfahren benutzt und Albert zugeschrieben.



Wir setzten zu zwei Proben von je 50 ccm Thiosulfatlösung 1 : 4 je 1 ccm alte bzw. frische Ferricyankaliumlösung 1 : 10, beobachteten die bis zur Entfärbung verstreichende Zeit; dann wurde wiederum 1 ccm zugesetzt, die Entfärbungszeit notiert usf.[1]) Es ergaben sich die Entfärbungszeiten:

alt:	18	8	4	4	4	$2^1/_2$	$2^1/_4$	2	Minuten
frisch:	15	8	$4^1/_2$	4	4	$3—3^1/_2$	$2^1/_4$	2	,,

Daraus folgt, daß eine und dieselbe Menge Blutlaugensalz in Fixiernatron um so schneller entfärbt wird, je mehr bereits vorher entfärbt wurde. Mithin ergibt sich für die Praxis, daß es durchaus unrationell ist, entfärbten Farmerschen Abschwächer nach Zusatz von neuem roten Blutlaugensalz weiter zu gebrauchen, weil bei der Schnelligkeit der Zersetzung ein ruhiges Arbeiten unmöglich wird, und die Konzentration sich innerhalb kurzer Zeit unkontrollierbar ändert.

Die Zunahme der Entfärbungsgeschwindigkeit dürfte darauf beruhen, daß die Reduktion des Ferrisalzes in die Ferroverbindung sich durch die Wirkung von SO_2 oder Natriumsulfit vollzieht, die durch langsame Zersetzung des Thiosulfates unter Schwefelabscheidung entstehen. Die schweflige Säure oder das Sulfit oxydierten sich durch das rote Blutlaugensalz zu Schwefelsäure bzw. Sulfat und diese wirken als Säure weiter zersetzend auf das Thiosulfat, wobei wiederum SO_2 und S gebildet werden. Der Schwefel fällt als Trübung aus. Die Bildung der Säure ruft eine stärkere Zersetzung hervor, als im Anfang vorhanden war, daher die reichlichere Bildung von SO_2 und die schnellere Entfärbung.

Zu der mit der Zersetzung des roten Blutlaugensalzes zusammenhängenden Unsicherheit des Farmerschen Abschwächers kommt noch ein weiteres Moment. In der Literatur findet man vielfach die Empfehlung, den Farmerschen Abschwächer nur in geringer Konzentration anzuwenden, weil er dann gleichmäßiger wirke, z. B. bei David (1905, S. 99), Miethe (1902, S. 351), H. Schmidt (1907, S. 94 [nach E. Vogel]), Hanneke (1913, S. 39) und E. Vogel-Weiss (1916, S. 192), betonen ausdrücklich, daß an Blutlaugensalz reiche Lösungen die dünnen Partien stärker

[1] Beide Lösungen nahmen allmählich leichte Blaufärbung an, die bei der mit altem Blutlaugensalz versetzten Lösung etwas stärker war. Sie beruht auf Bildung von Ferrikaliumferrocyanid (lösl. Berlinerblau), das nach Eder bei der Lichtzersetzung des Ferricyanides neben Ferrocyanid und Cyanwasserstoff entsteht.



angreifen, während verdünnter Abschwächer gleichmäßiger über das ganze Bild wirkt. Wir haben in vielen Versuchen (Nr. 5, 6, 10, 12, 13, 14, 15, 16) einerseits 2 und daneben 8 ccm Blutlaugensalzlösung (1 : 10) auf 100 ccm Fixiernatronlösung verwendet. Dabei tritt der Unterschied noch nicht deutlich in Erscheinung. Hanneke (l. c.) gibt an, es müßten für ausgesprochenere Beeinflussung der hellen Negativstellen 12 ccm und mehr jener Lösung auf 100 ccm genommen werden. So konzentrierte Lösungen sind aber höchstens für Platten, keinesfalls aber für Papierpositive anwendbar, da die Abschwächung sich so rapid vollzieht, daß sie ganz unkontrollierbar wird und Ungleichmäßigkeiten der Benetzung sich leicht bemerkbar machen.

Wir haben zahlreiche entsprechende vergleichende Versuche (Nr. 1, 2, 3, 4, 7, 30, 31) mit dünnen und stärkeren Jodlösungen angestellt und dabei die bemerkenswerte Tatsache gefunden, daß der Jodabschwächer in verdünnteren Lösungen ausgesprochener subtraktiv wirkt. Während also beim Farmerschen Abschwächer gerade starke, rapid arbeitende Lösungen gewählt werden müssen, wenn es sich um Beseitigung eines Schleiers handelt, bei der das übrige Bild unbeeinflußt bleiben soll, kann der Jodabschwächer zur Lösung dieser Aufgabe sehr verdünnt werden, so daß in Ruhe gearbeitet werden kann. Dazu kommt, daß jene konzentrierten Lösungen auch eine besonders starke Nachwirkung ausüben, während der Jodabschwächer sich momentan unterbrechen läßt. Die Streifenpaare Figur 6 illustrieren das Verhalten. Die linken Streifen (1 u. 1a) von Figur 6 wurden abgeschwächt in 200 ccm Wasser + 1 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200), der rechte in entsprechender Weise bei 4mal stärkerem Jod-Jodkalizusatz. Obwohl in beiden Fällen die Abschwächung bei gleicher Aufhellung der schwächsten Stufe des Expositionsstreifens unterbrochen wurde, sind rechts — bei stärkerem Jodgehalt — die dunkleren Schwärzungsstreifen keineswegs weniger, sondern eher mehr angegriffen (Verusch 1 u. 2). Dasselbe lassen zwei weitere Versuchsreihen (Versuch 3 u. 4) erkennen, bei denen in 50%igem Alkohol mit Zusatz von 4 bzw. 16 ccm Jodtinktur (1 : 100 ccm 95%igem Alkohol) 12 bzw. 3 Minuten lang abgeschwächt wurde.

Der alkoholische Jodabschwächer hat den Vorteil, bei stärkehaltigen Papieren nicht die starke Blaufärbung zu erzeugen, die die Jod-Jodkaliumlösung auftreten läßt. Schaden bringt die Blaufärbung übrigens keineswegs, sie verschwindet im Fixiersalz vollständig und

augenblicklich. Andererseits ist auch die alkoholische Abschwächerlösung keineswegs so unrationell, wie es wegen des Alkoholpreises scheinen könnte; das Jod wird einfach verbraucht, die Lösung bekommt keine Nebenprodukte und kann daher nach Jodzusatz immer wieder gebraucht werden. Bei Verwendung von 95 %igem Alkohol an Stelle des 50 %igen ist die abschwächende Wirkung fast = 0, schwächerer Alkohol empfiehlt sich auch nicht, weil damit die Löslichkeit für Jod zu sehr zurückgeht. Im allgemeinen und besonders bei Platten ist die stärker wirkende wässerige Jod-Jodkalilösung vorzuziehen.

Wir empfehlen

Für Platten	Für Papier	
1—4 ccm Jod-Jodkali (1 : 2 : 200) auf 100 ccm Wasser	1—2 ccm Jod-Jodkali (1 : 2 : 200) auf 200 ccm Wasser	oder 4—16 ccm Jodtinktur (1 : 100 ccm 95 % Alkohol) auf 100 ccm 50 % Alkohol
Dauer: 6—1 Min.	Dauer: 2½—1 Min.	Dauer: 10—2½ Min.

Mit diesen Lösungen läßt sich in sehr zuverlässiger Weise entschleiern. Es lassen sich jedoch einige Bedenken gegen die Methode vorbringen. Zunächst ist der Abschwächer leicht bräunlich gefärbt. Die Färbung ist allerdings keineswegs intensiver als die Gelbfärbung des Farmerschen Abschwächers. Weiterhin kann man dem Jodabschwächer in dieser Form ebenso wie dem Kupferchlorid-, Eisenchlorid- und Bichromatabschwächer mit Namias (1907, S. 320 u. 321) die Unannehmlichkeit nachsagen, daß der richtige Grad der Abschwächung erst bei der Lösung des Silberumsetzungsproduktes bei der Nachbehandlung in Fixiersalz beurteilt werden könnte.

In Wahrheit liegt die Sache erheblich anders. Jodsilber ist gelblich und man sieht beim Abschwächen von Platten allmählich einen weißgelblichen Hauch die Oberfläche beziehen. Ich habe die Erfahrung gemacht, daß man an der Stärke dieses Hauches den Grad der Abschwächung sehr gut beurteilen kann. Beim Farmerschen Abschwächer geht man oft zu weit, weil man das Dünnerwerden des Negativs ohne Vergleich des alten Zustandes nicht richtig abschätzt, wenn man nicht ein gleich dichtes Negativ zum Vergleich daneben legt. Der gelbe Schleier zeigt jedoch den Fortschritt der Abschwächung sehr deutlich an, auch bleibt stets sehr gut zu erkennen, welche Einzelheiten des Negativs noch schwarz, also unangegriffen geblieben sind. Der Einwurf von Namias besteht zu Recht gegenüber dem die ganze Tiefe des Bildes angreifenden Kupferchloridabschwächer, ist aber bedeutungslos gegenüber dem von

der Oberfläche arbeitenden Jodabschwächer. Auch bei Entwicklungspapieren läßt sich der Grad der Abschwächung trotz eventueller Blaufärbung von der Papierseite her sehr gut beurteilen. In den meisten Fällen, in denen nur ein ziemlich schwacher Schleier zu entfernen ist, merkt man das Jodsilber überhaupt nicht, die unklaren Weißen werden einfach weiß. Erst wenn es sich um tiefe Schleier handelt, nehmen die Weißen leichte Gelbfärbung an, die aber auch die Details des bleibenden Silberbildes nicht nennenswert verdecken. Jedenfalls kann man den rechten Grad sehr gut beurteilen, denn zarte Details, die bleiben sollen, sind unbedingt erhalten, solange sie neben dem gelben Jodsilberschleier sichtbar bleiben und treten nach der Fixierung sogar wieder etwas klarer hervor.

Obwohl daher die einfache wässerige Jod-Jodkalilösung vortrefflich brauchbar ist, waren wir doch bemüht, auch die beiden erwähnten „Nachteile" zu beseitigen, also dafür zu sorgen, daß das gebildete Jodsilber schon während des Abschwächungsprozesses gelöst wird. Als Lösungsmittel für Jodsilber kommt neben Cyankali und Fixiernatron nur noch Thiocarbamid $CS(NH_2)_2$ in Betracht, das in 10%iger Lösung sogar mehr als doppelt soviel Jodsilber löst, als 10%iges Fixiernatron. Starke, mehr als 5%ige Lösungen dieses Stoffes greifen jedoch die Gelatine an (Valenta 1899, S. 282), wir versuchten daher 4%ige wässerige Lösung von Sulfoharnstoff. In dieser Lösung haben wir niemals schädliche Wirkungen auf die Gelatine bemerken können.[1]) Saure Lösungen von Thiocarbamid wirken schon für sich abschwächend und sind z. B. von v. Jankó (F. Schmidt 1912, S. 292) zur Abschwächung von Bromsilberbildern empfohlen worden. Diese Abschwächung ist nach unseren Erfahrungen eine ungefähr proportionale, die Tiefen werden etwas stärker angegriffen als die schwächeren Teile. Wir überzeugten uns, daß die von uns benutzte nicht angesäuerte Lösung in der zur Abschwächung nötigen Zeit von 5—10 Minuten keine merkliche Abschwächung bewirkte (Versuch 36). Setzt man aber 1—2 cm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200) zu 100 ccm 4%iger Sulfocarbamidlösung, so tritt sofort eine lebhafte subtraktive Abschwächung ein, wie bei wässeriger Jod-Jodkalilösung. Dabei wird aber das gebildete Jodsilber sofort gelöst, so daß kein das Bild bedeckender Schleier auftritt, genau so wie beim Farmerschen Abschwächer.

[1]) Zur Beseitigung von Gelb- und Grünschleier werden mit Zitronensäure angesäuerte 2%ige Thiocarbamidlösungen verwendet (Bogisch, Photogr. Arch. 1893, S. 312, aufgenommen von Stolze 1903, S. 161; Hanneke 1913, S 32; F. Schmidt 1912, S. 176; Namias 1907, S. 297· Eder 1912, S. 32).



Dabei ergibt sich noch ein vorteilhafter Umstand: das Jod wird in Thiocarbamid sofort entfärbt, so daß die Abschwächungsflüssigkeit völlig ungefärbt ist und sich dadurch sowohl vom gewöhnlichen Jod- als auch vom Blutlaugensalzabschwächer vorteilhaft unterscheidet. Das Jod behält also trotz der Entfärbung durch Bindung ans Thiocarbamid[1]) seine

[1]) „Thioharnstoff verbindet sich direkt mit (1 Atom) Chlor, Brom, Jod" (Beilstein 1893, I., S. 1316). „Mit freien Halogenen" vereinigt sich Thioharnstoff zu additionellen Produkten von der Zusammensetzung $(CH_4N_2S)_2Hlg_2$. Diese sind als Halogenwasserstoffsalze seines Disulfids zu formulieren, z. B.: HN:C·S—S·C:NH

NH_3J NH_3J,

da sie sich in dessen Dinitrat (S. 1442) überführen lassen (Meyer-Jacobson 1913, I., 2, S. 1440). An beiden zitierten Stellen Angaben weiterer Literatur. Auf die Analogie des Verhaltens von Thioharnstoff und Thiosulfat, bei denen gleicherweise ein Zusammenschluß zweier Moleküle durch Bindung der Schwefelatome vermittelt wird (tetrathionsaure Salze aus Thiosulfatsalzen) machte uns Hr. Kollege Stoermer aufmerksam. Während aber das durch das Jod vom S-Atom gerissene Na-Atom bei der Jod-Thiosulfatumsetzung mit dem Jod als NaJ selbständig wird neben tetrathionigem Natrium, scheint beim Thiocarbamid das dem Schwefel entrissene H-Atom mit dem Jod nicht als Jodwasserstoff frei zu werden, sondern im Doppelmolekül an den NH_2-Gruppen zu bleiben (siehe obige Formel).

Mc Gowan, J. pr. [2] 33, 192, stellte die Additionsverbindung Jod-Thioharnstoff durch Zusammenreiben der Chlorverbindung mit KJ und etwas Alkohol dar und gibt an, sie sei in Wasser unter Jodabgabe löslich. Um wenigstens gewisse Anhaltspunkte über die Ursache der Entfärbung des Jods in unserem Abschwächer zu gewinnen, haben wir selbst einige Versuche angestellt. Wir titrierten eine $^1/_2$ n.-Jodlösung (Jod–Jodkali 1 : 3) mit $^1/_2$ n.-Thiocarbamidlösung und fanden, daß zur Entfärbung ein Molekül Sulfoharnstoff auf 1 Atom Jod kommen muß. Das Jod kann also nicht einfach an die $2NH_2$-Gruppen des Thioharnstoffes $S = C\!<\!{NH_2 \atop NH_2}$ angelagert sein, da sonst die halbe Menge genügen müßte. Das Ergebnis weist vielmehr darauf hin, daß der Sulfoharnstoff als Pseudothioharnstoff $\left(HS - C\!\lessgtr\!{NH \atop NH_2}\right)$ wirkt und ist in bestem Einklang mit der Annahme, daß die oben angeführte Doppelmolekulare Verbindung entsteht. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Entfärbung der äquivalenten Jodlösung keine ganz vollständige war, daß vielmehr (nach genauem Farbenvergleich) etwa $^1/_{17}$ der Jodmenge frei blieb. Um auch diese zu entfärben, genügte nicht ein kleiner weiterer Überschuß von Thiocarbamid, vielmehr mußten weitere $2\,^1/_2$—3 Äquivalente zugesetzt werden. (Die Bestimmung ist nicht leicht ganz exakt auszuführen, da der Farbenumschlag auch bei Stärkezusatz kein sehr scharfer ist: der blaue Niederschlag mit Stärke tritt noch ein, nachdem die Entfärbung vollständig zu sein scheint, um erst bei weiterem Zusatz nach rötlicherer Umfärbung zu verschwinden.) Bei dem Versuch, den Jodrest von $^1/_{17}$ mit Thiosulfat genauer auszutitrieren, stellte sich die Tatsache heraus, daß statt der ungefähr entsprechenden Menge von 12—13 Tropfen nicht weniger als 86 Tropfen notwendig waren zu voller Entfärbung. Daraus geht hervor, daß, wenn das Thiosulfat die freie Jodmenge verringerte, von der Thiocarbamidjodverbindung, wie aus einem Reservoir, etwas Jod

abschwächende Wirkung. Wir versuchten nun weiter, ob sich die Wirkung der Lösung durch Thiosulfat, wie beim gewöhnlichen Jodabschwächer unterbrechen läßt (Versuch 36). 3 identische Expositionsstufenstreifen Chlorbromsilberpapier („Ridax" spezial glänzend) wurden eingelegt in

1.	2.	3.
Sulfocarbamidlösung (1 : 25 Wasser). Dauer: 5 Min. Keine Veränderung.	**1 g Sulfocarbamid in 25 ccm Wasser + 1/2 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200 Wasser). Dauer: 1 Min. Starke Abschwächung.**	**1 g Sulfocarbamid in 25 ccm Wasser + 1/2 ccm Jod-Jodkalilösung + 10 Tropfen Fix. Natronlösung (1 : 4 Wasser). Dauer: 5 Min. Keine Veränderung.**

Der Expositionsstreifen war in 3 sofort nach dem Fixiernatronzusatz eingelegt worden. Die Jodwirkung des Jod-Thiocarbamidabschwächers läßt sich also durch Thiosulfat momentan unterbrechen. Wir raten daher, stets eine Nachbehandlung mit Fixiersalzlösung (1 : 4 schwächer) folgen zu lassen. Sie garantiert auch völlige Beseitigung eventuell gebliebener Jodsilberspuren.

In bezug auf den Charakter der erzielten Abschwächung verhält sich der Jod-Thiocarbamidabschwächer wie der einfache Jodabschwächer oder der KCN-Abschwächer (Figur 7). Die Abschwächung ist, wie vergleichende Versuche ergaben, in gleicher Weise subtraktiv, nur scheint die gleiche Menge Jod im freien Zustande etwas schneller zu arbeiten, als in der gebundenen Form.

Negative und Positive, die mit Jod abgeschwächt werden sollen, dürfen kein Fixiersalz enthalten, müssen also gut ausgewaschen sein.[1]) Soll ein Negativ unmittelbar nach dem Fixieren abgeschwächt werden, so muß man zum Cyankali oder zum Farmer-

---

wieder abgegeben wurde. Bei unseren Versuchsbedingungen konnte auf diese Weise dem Reservoir bis etwa 1/3 (oder gar 1/2) der schon an Thiocarbamid gebundenen Jodmenge wieder entzogen werden. Es muß also ein Gleichgewicht zwischen freiem Jod, Thiocarbamid und Jod–Thiocarbamid bestehen, das sich erst bei Gegenwart von etwa 4 Äquivalenten Thiocarbamid so verschiebt, daß kein Jod mehr frei bleibt.

In unseren Abschwächungslösungen ist die Thiocarbamidmenge so überwiegend, daß volle Farblosigkeit eintritt. Jedenfalls aber ist das Jod auch dann noch so locker gebunden, daß es auf das Bildsilber ohne weiteres einwirkt.

[1]) Man sollte sich (von extremen Fällen abgesehen) überhaupt erst nach dem Trocknen zum Abschwächen entschließen; denn erst das trockene Negativ zeigt die maßgebliche Dichte. Bei Papieren ergibt sich oft erst durch die häufige Nachdunkelung beim Trocknen die Notwendigkeit, abzuschwächen.

schen Abschwächer greifen. In allen anderen Fällen empfehlen wir an Stelle des unzuverlässigen, nachwirkenden und gefärbten Blutlaugensalzabschwächers den Jod-Thiocarbamidabschwächer zu benutzen, der ihm in bezug auf zuverlässig subtraktive Wirkung, Haltbarkeit, Unterbrechbarkeit und Farblosigkeit vorzuziehen ist. Wir empfehlen folgende Konzentrationen:

Für Platten.	Für Papier.
Thiocarbamid 4 g, Wasser 100 cmm.	Thiocarbamid 4 g, Wasser 100 ccm.
Dazu 2—4—8 ccm Jod-Jodkali	Dazu 1—2 ccm Jod-Jodkalilösung
(1 : 2 : 200 Wasser).	(1 : 2 : 200).

Da nicht selten von der Abschwächung von Entwickelungspapierbildern ganz abgeraten wird (so sagt z. B. Miethe [1902], nachdem er auf die Anwendbarkeit des Farmerschen Abschwächers für Papiere hingewiesen und die dabei nötigen Vorsichtsmaßregeln [starke Verdünnung] und Gefahren [Gelbfärbung der Kopie] erwähnt hat: „Als beste Regel der Behandlung fehlerhafter Bromsilberdrucke kann immer die gelten, daß man das betreffende Exemplar verwirft und eine neue Aufnahme macht.“ [S. 353]), so sei auf die Zuverlässigkeit von Papierabschwächungen mit dem Jod-Thiocarbamidabschwächer ausdrücklich hingewiesen. Viele durch Überexposition zu dunkel ausgefallene Kopien werden nach Klärung des Weißen im Abschwächer vorzüglich, meist ohne jede Tonverschlechterung.

Zusammenfassung.

1. Vergleicht man die Umsetzung eines Silberbildes durch Kupferchlorid und durch Jod mit der ungefähr proportional abschwächenden Wirkung einer sauren Permanganatlösung, so zeigt sich, daß Kupferchlorid die Schwärzen des Bildes, Jod dagegen die hellen Stellen stärker angreift. Kupferchloridabschwächer und Jodabschwächer dürfen also nicht zusammengeworfen werden, ersterer nähert sich vielmehr in seiner abschwächenden Wirkung dem Persulfat; Jod reiht sich dem Blutlaugensalzabschwächer und dem ebenso wirkenden reinen Cyankali als ausgesprochen subtraktiver Abschwächer an.

2. Der Farmersche Blutlaugensalzabschwächer, der ausgesprochenste subtraktive Wirkung nur in stärkeren Konzentrationen äußert, zeigt unangenehme Nachwirkung. Seine schnelle Zersetzung, die um so rascher erfolgt, je mehr Ferricyankalium bereits vorher zersetzt wurde, bedingt Unzuverlässigkeit. Der Jodabschwächer

wird durch Nachbehandlung mit Fixiernatron, das das gebildete Jodsilber löst, sofort unterbrochen, seine Wirkung ist in stark verdünnten, langsam arbeitenden Lösungen ebenso deutlich, wenn nicht deutlicher subtraktiv wie in konzentrierter Form.

3. Jodabschwächungslösung bereitet man durch Zugabe von 1—4 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200 Wasser) auf 100 ccm Wasser; für Papierabschwächung ist weniger: $^1/_2$—1 ccm Jod-Jodkalizusatz zu nehmen. Dann folgt Nachbehandlung in Fixiersalzlösung (1 : 4) in der eventuelle Blaufärbung des Papiers verschwindet. In alkoholischem Jodabschwächer (4—16 ccm 1 $^0/_0$ige alkohol. Jodtinktur auf 100 ccm 50 $^0/_0$igen Alkohol), der für Papiere gut anwendbar ist, tritt keine nennenswerte Blaufärbung auf. Dieselbe Nachbehandlung.

4. Am empfehlenswertesten ist Jod-Thiocarbamid-Abschwächer [100 ccm 4 $^0/_0$ige Thiocarbamidlösung + 2—4 ccm (Platten) oder 1 bis 2 ccm (Papier) Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200)]. Dieser Abschwächer ist völlig farblos, löst das Jodsilber während der Abschwächung und läßt sich durch Fixiersalznachbehandlung sofort unterbrechen. Keine blaue Jodstärkefärbung bei Papieren.

Verzeichnis der angeführten Schriften.

1893. Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. I. Band. XXXXI u. 1584 S. u. 20 Textfig. Hamburg u. Leipzig.

1905. David, L., Photographisches Praktikum. Ein Handbuch für Fachmänner und Freunde der Photographie. VIII u. 317 S. u. 6 Taf. Halle a. S.

1916. David, L., Ratgeber im Photographieren. Leicht faßliches Lehrbuch für Amateurphotographen. 87.—97. Aufl. 264 S. 104 Textbilder u. 30 Taf. Halle a. S.

1897. Eder, J. M., Ausführliches Handbuch der Photographie. II. Teil. X u. 595 S. 265 Textholzschn. Halle 1895—97.

1912. Eder, J. M., Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik, welche an der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien angewendet werden. 8. Aufl. XX u. 264 S. Halle a. S.

1912. Goldberg, E., Photographie. Artikel im: Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Bd. 7. S. 737—754 u. 6 Textfig. Jena.

1913. Hanneke, P., Photographisches Rezept-Taschenbuch. Eine Sammlung von erprobten Rezepten für den Negativ- und Positivprozeß unter Berücksichtigung der neuesten Verfahren. 2. Aufl. VI u. 192 S. Berlin.

1903. Lüppo-Cramer, Die Trockenplatte. Ihre Eigenschaften und ihre Behandlung in der photographischen Praxis. 99 S. u. 6 Taf. Berlin. In: Photograph. Bibliothek. Bd. 17.

1899. Luther, R., Die chemischen Vorgänge in der Photographie. 6 Vorträge VI u. 96 S. Halle a. S. In: Encyklopädie der Photographie. Heft 36.

1910. Luther, R., Über Abschwächer und insbesondere den Persulfatabschwächer. In: Phot. Rundschau 165.

1909—1913. Meyer, V., u. P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie 2. Aufl. Herausg. von P. Jacobson. I. Band. Neu bearb. von P. Jacobson u. R. Stelzner. 2. Teil. 1.—3. Abt. 1909, 1910, 1913. XXIV u. 1522 S Textfig u Tabellen Leipzig.

1902 Miethe, A., Lehrbuch der praktischen Photographie. 2. Aufl. VIII u. 445 S. u. 180 Abbild. Halle a. S. Erschien lieferungsweise 1901.

1907. Namias, R., Theoretisch-praktisches Handbuch der photographischen Chemie. I. Band. Photographische Negativprozesse und orthochromatische Photographie. Nach der 3. italienisch. Aufl. übersetzt von A. Valerio u. C. Stürenberg. VIII u. 406 S. Halle 1907.
1912. Schmidt, F., Kompendium der praktischen Photographie. 12. Aufl. VI u. 427 S. 14 Taf. u. 152 Textfig. Leipzig.
1915. Schmidt, F., Photographisches Fehlerbuch. Ein illustrierter Ratgeber I. Teil. Negativverfahren. 3. Aufl. XXIV u. 114 S. 16 Taf. u. 10 Textabbild. Leipzig.
1907. Schmidt, H., Photographisches Hilfsbuch für ernste Arbeit. II. Teil: Vom Negativ zum Bilde. VIII u. 226 S. Berlin.
1903. Stolze, F., Chemie für Photographen. Unter Berücksichtigung des photographischen Fachunterrichtes. VII u. 179 S. Halle a. S. In: Encyklopädie der Photographie. Heft 46.
1899. Valenta, E., Photographische Chemie und Chemikalienkunde mit Berücksichtigung der Bedürfnisse der graphischen Druckgewerbe. XVIII S. I. Teil: Anorganische Chemie. XIII u. 211 S. 1898. II. Teil: Organische Chemie. XI u. 468 S. 1899. Halle a. S.
1916. Vogel, E., Taschenbuch der Photographie. Ein Leitfaden für Anfänger und Fortgeschrittene. Bearbeitet von Karl Weiss. 32. Aufl. VIII u. 296 S. 240 Abbild. u. 15 Bildvorlagen. Berlin.
1897. Vogel, H. W., Handbuch der Photographie. 4. Aufl. III. Teil: Die Photographische Praxis. Abt. 1. Die photographischen Arbeitsräume und Geräte. Der photographische Negativprozeß mit Kollodium und Gelatineemulsion. X u. 310 S. u. 207 Textillustr. Berlin.
1899. Vogel, H. W., Dasselbe. III. Teil. Abt. 2. Die photographischen Kopierverfahren mit Silber-, Eisen-, Chrom- und Uransalzen. Herausgegeb. von P. Hanneke. X u. 158 S. u. 32 Textabbild. Berlin.

(Eingegangen 16. März 1917.)

Beitrag zur Kenntnis der Vorgänge in der lichtempfindlichen Selenzelle.[1]

Von

D. Reichinstein.

(Mit 2 Figuren.)

Über die merkwürdige Eigenschaft des Selens, bei Belichtung den Widerstand zu ändern, ist sehr viel gearbeitet worden. So werden im Buche von Ries, betitelt: „Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens für die Elektrotechnik" (2. Auflage 1913) allein 388 Arbeiten zitiert. Und dennoch wissen wir heutzutage noch sehr wenig über die eigentlichen Ursachen und Gesetzmäßigkeiten dieser Widerstandsänderung bei Belichtung; im selben Buche von Ries sind nicht weniger als 11 verschiedene Theorien über die Natur der Widerstandsänderung beschrieben.

Es scheint mir nun, daß sich mit allen diesen Theorien eine Erscheinung im Widerspruche befindet, welche von Hrn. H. Grei-

nacher[2]) kürzlich beschrieben worden ist: Befindet sich nämlich eine vom Licht abgeschlossene Selenzelle in Verbindung mit einer Stromquelle, welche einen Gleichstrom durch die Selenzelle schickt, wird weiter über diesen Gleichstrom ein Wechselstrom überlagert, so ruft der letztere eine Verstärkung des Gleichstromes hervor. Auch konnte H. Greinacher mit seinen Selenzellen Gleichrichtung von Wechselströmen beobachten. Schon Pochettino fand früher, „daß mehrere in einen Wechselstromkreis eingeschaltete Selenzellen sich den elektrolytischen Gleichrichtern analog verhalten. Je größer der Widerstand der Selenpräparate ist, desto größer wird auch die Fähigkeit, den Wechselstrom gleichzurichten".[3])

Dieses Verhalten der Selenzelle erinnert mich nun lebhaft an die Schlöhmilchzelle, deren scheinbarer Widerstand beim Auffallen von elektrischen Wellen oder bei Überlagerung eines schwachen Wechselstromes über einen Gleichstrom verkleinert erscheint. Bekanntlich ließ sich bei der Schlöhmilchzelle feststellen, daß es sich dort um eine Depolarisation durch den Wechselstrom handelte. Die stark depolarisierende Wirkung von Wechselströmen ist dem Elektrochemiker gut bekannt: so löst sich Platin bei Wechselstrom, sowie bei einem mit Wechselstrom überlagerten Gleichstrom in einer KCN-Lösung auf, während dies bei Gleichstrom nicht der Fall ist. Der passive Zustand eines Metalles wird durch Behandlung mit Wechselstrom aufgehoben usw.[4])

Wie wäre es nun, wenn die oben erwähnte Beobachtung von Greinacher, daß bei Überlagerung eines Gleichstromes mit einem Wechselstrom der erstere verstärkt erscheint, auf einer Depolarisation durch den Wechselstrom beruhen würde? Könnte mit anderen Worten der größte Teil des Widerstandes des Selens in einem Gleichstromkreise auf einer durch den Gleichstrom sich ausbildenden hohen Polarisation beruhen? Andererseits ist dazu folgendes zu beachten: Man unterscheidet die lichtempfindlichen Selenzellen, bei welchen man von der Änderung des Widerstandes durch Licht spricht, von den festen Selenzellen, bei welchen das Licht eine photoelektromotorische Kraft verursacht. Die letzteren werden nach Uljanin[5]) in einfacher Weise hergestellt, indem man eine möglichst dünne Selenschicht zwischen zwei Platinspiegeln einschmilzt. Dadurch kann man den ganzen Kontakt zwischen Selen und Metall auf jeder Seite belichten. Beleuchtet man dagegen gleichzeitig beide Elektroden, so wird die Wirkung kompensiert und die Zelle liefert keine photoelektromotorische Kraft.

Es ist nun klar, daß die lichtempfindliche Selenzelle, bei welcher man nur von Widerstandsänderung spricht, deswegen keine photoelektromotorische Kraft liefern kann, weil die beiden Elektroden nur gleichzeitig belichtet werden können.

Wie wäre es aber, wenn bei Behandlung der Selenzelle mit einem Strome einer fremden Stromquelle zwischen den beiden Elektroden und den benachbarten Selenschichten das Licht verschieden große photoelektromotorische Kräfte hervorrufen würde?

Daß ein solcher, sagen wir der Kürze halber, unsymmetrischer Becquerel-Effekt existieren muß, dafür bürgen in ausreichender Weise die Versuche von Reinganum[6]) und Ries[7]): Wird eine Selenelektrode mit einem flüssigen Elektrolyten anodisch vorpolarisiert mit Hilfe einer fremden Stromquelle, so wird dadurch der Photoeffekt verstärkt; bei kathodischer Vorpolarisation wird derselbe geschwächt. Es muß sich somit eine solche lichtempfindliche elektrolytische Zelle herstellen lassen, welche, bestehend aus zwei vollständig gleichen lichtempfindlichen Elektroden, im Dunkeln, sowie bei gleichzeitiger Belichtung beider Elektroden keine EMK. besitzt, aber, angeschlossen an eine fremde Stromquelle bei gleichzeitiger Belichtung beider Elektroden eine Photo-EMK. aufweist. Dieser unsymmetrische Becquerel-Effekt muß sich bei Belichtung durch die Änderung des scheinbaren Widerstandes im Stromkreise äußern, welcher aus der fremden Stromquelle und der in Frage kommenden lichtempfindlichen Zelle besteht.

Zuerst kann man sich rein formell ein folgendes Bild von der Selenzelle machen, bei welcher von einer Widerstandsänderung bei Belichtung gesprochen wird (Figur 1):

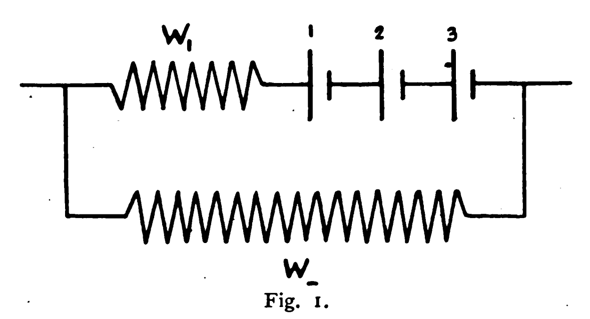


Fig. 1.

Die Selenzelle besteht aus viel hintereinander geschalteten elektrolytischen Zellen (1, 2, 3), deren Ohmscher Widerstand durch

W_1 wiedergegeben ist, während W_2 einen parallel zum elektrolytischen System geschalteten Leiter erster Klasse darstellt; seine Bedeutung wird unten mehr betont werden; vorläufig möge dagegen angenommen werden, daß der Widerstand W_2 bei der Selenzelle relativ sehr hoch ist, so daß praktisch der gesamte Strom durch W_1, 1, 2, 3 fließt. Die Anzahl der elektrolytischen Zellen 1, 2, 3 .... muß groß gedacht werden: zwar ändert sich bekanntlich der Widerstand der Selenzelle bei Änderung der an die Selenzelle angelegte EMK. (= Spannungseffekt), aber diese Änderung ist relativ klein. Dieser Tatsache genügen folgende zwei Vorstellungen:

I. W_1 ist verschwindend klein gegen den scheinbaren Widerstand der Selenzelle im Dunkeln. Die Anzahl der elektrolytischen Zellen 1, 2, 3 .... muß jetzt sehr groß sein, damit beim Anlegen von etwa 2 Volt an die Selenzelle eine Polarisation von etwa 2 Volt resultiert, bei Anlegen von etwa 4 Volt eine Polarisation von etwa 4 Volt herauskommt usf. Diesem Fall würde dann bei Belichtung ein solcher unsymmetrischer Becquerel-Effekt genügen, welcher nicht größer als die Polarisation des elektrolytischen Systems zu sein braucht, damit der scheinbare Widerstand bei Belichtung eine Verkleinerung bis zu 80% von demjenigen im Dunkeln erfährt (dies ist nämlich oft der Fall bei Selenzellen).

II. W_1 ist groß gegen den scheinbaren Widerstand der Selenzelle im Dunkeln. Dadurch ist die relativ kleine Abhängigkeit des scheinbaren Widerstandes von der angelegten Spannung ohne weiteres gegeben, und die Anzahl der elektrolytischen Zellen braucht jetzt nicht hoch zu sein. Damit aber große Änderungen des scheinbaren Widerstandes der Selenzelle bei Belichtung resultieren können, muß die EMK. des unsymmetrischen Becquerel-Effektes bedeutend größere Werte annehmen können, als die EMK. der Polarisation. Während im Dunkeln der scheinbare Widerstand größer als W_1 ist, liefert jetzt die Belichtung einen scheinbaren Widerstand, welcher bedeutend kleiner als W_1 sein kann, d. h. als der wahre Ohmsche Widerstand der in Serie befindlichen Leitern erster und zweiter Klasse.

Man sieht nun, daß das ganze Problem in drei Teile zerfällt:

A. Das Auftreten von hohen Polarisationen bei der Selenzelle muß unmittelbar nachgewiesen werden.

B. Die Existenz eines unsymmetrischen Becquerel-Effektes muß direkt festgestellt werden.

C. Es müssen schließlich die Bedingungen studiert werden, bei

welchen feste Körper zum Auftreten von hohen Polarisationen im Innern Anlaß geben können.

A. Die Feststellung der Polarisation bei der Selenzelle gehört quantitativ zu den nicht leichten Aufgaben. Verschiedene Forscher[8]) wollten diese Polarisation in einfacher Weise messen, indem sie die Selenzelle mit Hilfe eines Umschalters zuerst an eine Stromquelle und dann an einen Galvanometer angeschlossen haben. Das ist aus zwei Gründen unzulässig.

Die chemische Polarisation einer elektrolytischen Elektrode, welche ihr Entstehen der sogenannten chemischen Trägheit verdankt, klingt sehr schnell nach dem Unterbrechen des polarisierenden Stromes ab: mitunter in einem Bruchteil von 10^{-3} Sekunden.[9])

Damit aber diese chemische Polarisation etwa gar nicht auftreten soll, müßten die chemischen Reaktionen noch schneller, sagen wir unendlich schnell verlaufen, was nicht der Fall ist. Deswegen habe ich zu den folgenden Versuchen einen rotierenden Kommutator benutzt, welcher erlaubte, die Selenzelle 1000 bis 2000 mal pro Sekunde mit einer Stromquelle zu verbinden und nach der Unterbrechung dieses Stromkreises dieselbe an eine Meßvorrichtung anzuschließen.

Weiter muß ein Faktor der Polarisationskapazität in Betracht gezogen werden. Am Anfang dieser Untersuchung war es schon klar, daß nur eine sehr geringe Polarisationskapazität bei der Selenzelle zu erwarten ist.

Die von vielen Forschern beschriebene Erhöhung der Polarisation der Selenzelle bei Zutritt von Feuchtigkeit, während die sogenannten normalen Selenzellen (ohne Feuchtigkeit) keine Polarisation aufweisen, deutete ich mir dahin, daß durch Feuchtigkeit nicht die EMK. der Polarisation erhöht wird, sondern die Polarisationskapazität; und jetzt bei erhöhter Polarisationskapazität konnte die Polarisation mit leichteren Mitteln nachgewiesen werden.

Man kann sich dagegen eine sehr hohe Polarisation von einer so geringen Polarisationskapazität denken, daß eine noch so kleine Stromentnahme in einer sehr kleinen Zeit die Polarisation vernichtet.

Um diesen beiden Faktoren zu genügen, wurde zur Messung der Polarisation das Kompensationsverfahren von Poggendorff folgendermaßen angewendet:

In der Figur 2 bedeuten:

B_1 eine Akkumulatorenbatterie aus einigen Akkumulatoren, derer ein beliebiger Teil an die Widerstände W_1 und W_3 angelegt werden konnte, um die Ohmsche Spannung zu erzeugen, zwecks Kompensierung der zu messenden EMK. der Polarisation.

W_1 ein Drahtwiderstand von einigen Ohm, welcher ganz oder teilweise benutzt werden konnte.

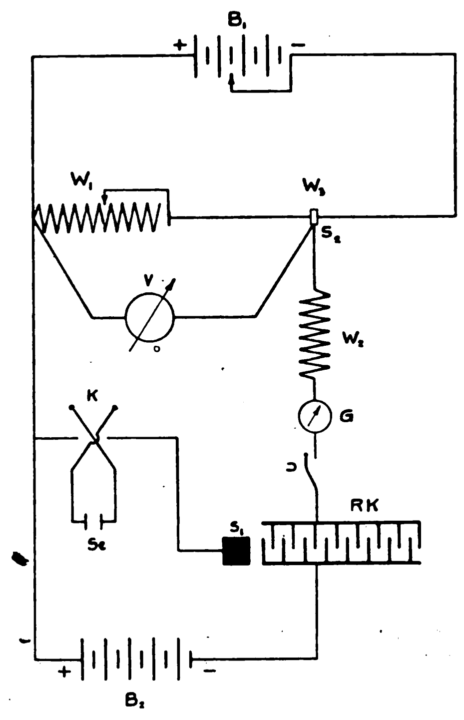


Fig. 2.

W_3 ein gespannter Draht von 1 m Länge, mit einem Gleitkontakt s_2.

V ein Voltmeter von Siemens & Halske, um die zur Kompensation benutzte Ohmsche Spannung direkt abzulesen.

B_2 eine Akkumulatorenbatterie, welche den die Selenzelle (Se in der Figur) polarisierenden Strom zu erzeugen erlaubt.

K ein Kommutator, um die Richtung des durch die Selenzelle fließenden Stromes zu ändern.

W_2 ein Megohm aus Draht, selbstinduktionsfrei und kapazitätsfrei gewickelt.

G ein Galvanometer mit Fernrohrablesung von der Empfindlichkeit bei 1 m Skalenabstand: 1 mm = $2,8 \times 10^{-10}$ Amp.

U ein Telegraphenschlüssel und schließlich

RK der rotierende Kommutator.

Derselbe besteht aus zwei parallel zueinander befindlichen Metallscheiben, welche auf ihrer kreisförmigen Oberfläche im Ebonit eingebaute Zähne besitzen. Bei der Rotation des Kommutators gleiten diese Zähne an einem Kupferkontakt S_1 vorbei, wodurch bald die eine, bald die andere Scheibe des Kommutators mit S_1 in Berührung kommt. Mit Hilfe eines Elektromotors konnte man dem Kommutator eine Rotationsgeschwindigkeit erteilen von über 2000 Touren pro Minute. Jede Kommutatorscheibe besaß 55 Zähne.

Es wurden nun drei käufliche Selenzellen untersucht. Dabei hat sich zuerst herausgestellt, daß diejenige Zelle ceteris paribus eine höhere Polarisation aufweist, welche lichtempfindlicher ist.[10])

Die lichtempfindlichste von den untersuchten Zellen ergab im Dunkeln folgende Polarisationen:

Polarisierende EMK. (B_2 in der Figur)	EMK. der Polarisation
2	1,05
4	2,1
6	3,2
12	5,6

Der scheinbare Widerstand dieser Zelle war etwa 75000 Ohm. Beim Auflegen von 12 Volt ging somit durch die Zelle ein Strom von $1,6 \times 10^{-4}$ Amp. Wird die Berührungsoberfläche zwischen einer Elektrode und dem darauf aufgeschmolzenen Selen auf einen Wert von der Größenordnung 1 qcm geschätzt, so handelt es sich in unserem Falle um eine scheinbare Stromdichte von etwa $1,6 \times 10^{-4}$ Amp. pro Quadratzentimeter Elektrodenoberfläche. Weil aber dabei eine hohe Polarisation von 5,6 Volt auftritt, so darf man sich keineswegs die Selenzelle als eine einzige Polarisationszelle vorstellen, bestehend aus zwei in einem einzigen Elektrolyten tauchenden Elektroden: bei einer einzigen Polarisationszelle wurde im Falle einer solch kleinen Stromdichte eine Polarisation von 5,6 Volt niemals beobachtet.

Es handelt sich somit um mehrere hintereinander geschaltete Polarisationszellen, was nur so möglich ist, daß zwei hintereinander liegende Selenkristalle als Elektroden einer Polarisationszelle zu betrachten sind. Die wahre Stromdichte eines solchen Zellenelementars

ist in unserem Falle (beim Anlegen von 12 Volt an die Selenzelle) sehr hoch: erstens ist die Oberfläche eines Selenkristalls sehr klein; zweitens wird man wegen der relativ großen Oberfläche der beiden Metallelektroden, zwischen welchen das Selen eingeschmolzen ist, zweckmäßig die ganze Selenzelle aus einer sehr hohen Zahl parallel zueinander geschalteten solcher Systeme, wie sie durch die Figur 1 gegeben sind, zusammengesetzt denken.

In unserem Falle fließt somit durch das in der Figur 1 verzeichnete System nur ein sehr kleiner Teil von $1{,}6 \times 10^{-4}$ Amp.; es handelt sich aber dabei um eine sehr hohe Stromdichte.

Der Einfluß der Belichtung auf die Polarisation wurde durch folgende Versuche festgestellt:

Nachdem durch Anlegen von 6 Volt an die Selenzelle ihre Polarisation zu 3,2 Volt bestimmt wurde, öffnete ich die Selenzelle, ohne dabei den rotierenden Kommutator abzustellen. Die Polarisation sank dabei rasch von 3,2 auf 1,0 Volt. Nach einigen Minuten, die gerade ausreichten, um *B* sowie *W* zwecks Bestimmung der kleineren Polarisation umzuschalten und dieselbe zu messen, verdunkelte ich die Selenzelle, wodurch ihre Polarisation langsam anstieg, aber nicht auf den früheren Wert 3,2 Volt, sondern nur auf 2,4 Volt.

Die Belichtung der Selenzelle bei angelegten 12 Volt rief ein Sinken der Polarisation von 5,6 Volt auf etwa 1,0 Volt hervor; nach und nach stieg aber die Polarisation der offenen Selenzelle von 1,0 Volt auf 2,2 Volt.

Wird die Stromrichtung in der verdunkelten Selenzelle mit Hilfe von *K* (Figur 2) geändert, so fällt ihre Polarisation von 5,6 auf 5,0 Volt. Dabei war es überraschend, wie rasch nach der Umkommutierung die Zelle den hohen Polarisationswert von 5 Volt wieder besaß. Ein solches Verhalten, welches auf eine sehr kleine Polarisationskapazität hindeutet, konnte ich bei einer einzigen Polarisationszelle, bestehend aus zwei Metallelektroden und einem flüssigen Elektrolyten, niemals beobachten, selbst wenn die Elektroden noch so kleine Oberflächen besaßen.

Es ist nun zu betonen, daß diese Versuche es offen lassen, welche aus den zwei oben entwickelten Vorstellungen über das Verhältnis des wahren zum scheinbaren Widerstande der Selenzelle den Tatsachen genügen.

Zuerst, weil die Polarisationswerte den angelegten Spannungen nicht Schritt halten, schloß ich, daß die zweite Vorstellung den

Tatsachen entspricht, und der größte Teil des scheinbaren Widerstandes der Selenzelle durch den wahren Widerstand auch gegeben ist.

Diese Vorstellung verlangt aber, daß die EMK. des unsymmetrischen Becquerel-Effektes bei Belichtung größer als diejenige der Polarisation sein soll, was durch den Versuch keine Bestätigung fand.

Weiter ist aber zu erwägen, daß infolge von schnellem Abklingen der chemischen Polarisation einerseits, und andererseits infolge des Umstandes, daß W_2 in der Figur 1 keineswegs unendlich groß sein kann und entladend auf die Polarisation wirkt, nur ein kleiner Teil der Polarisation der Messung zugänglich ist. Nur mit einer bedeutend höheren Tourenzahl des rotierenden Kommutators könnte man vielleicht quantitativ die Polarisation der Selenzelle bestimmen.

Gemäß der Vorstellung I sollte die Selenzelle beim Anlegen von 6 Volt eine Polarisation von nahezu 6 Volt aufweisen; um dabei eine 50 %ige Änderung des scheinbaren Widerstandes der Selenzelle bei Belichtung zu erhalten, muß der unsymmetrische Becquerel-Effekt die Polarisation nur um wenige hundertstel Volt verkleinern. Die beschriebene Anordnung liefert aber ein starkes Sinken der Polarisation bei der Belichtung der Selenzelle.

Diese Tatsache kann aber mit der Vorstellung I in Einklang gebracht werden, wenn man bedenkt, daß die geschilderte Versuchsanordnung nur einen Teil der Polarisation zu messen erlaubt: die Belichtung möge (gemäß der Vorstellung I) nur wenig die Polarisation ändern, daraus kann aber eine starke Änderung der Polarisationskapazität $\left(C = \frac{dQ}{dE}\right)$ resultieren; handelt es sich nämlich um zweiwertige Gase, welche die Elektrode beladen, so verursacht gemäß der Nernstschen Gleichung der Konzentrationsketten eine 10malige Verkleinerung der Gasbeladung, welche in diesem Falle dem Werte Q in der Beziehung $C = \frac{dQ}{dE}$ proportional ist, im Falle, daß die Gasgesetze hier Gültigkeit besitzen, nur eine Verkleinerung von E um 0,027 Volt. Dieser Umstand führt (solange die Gasgesetze wenigstens zum Teil gelten) notwendigerweise zur Verkleinerung der Polarisationskapazität mit sinkender EMK. der Polarisation, wodurch nach dem oben entwickelten die letztere mehr und mehr der Messung entgeht.[11])

Ganz dasselbe muß von dem großen unsymmetrischen Becquerel-Effekt gelten, wenn man die Vorstellung II der ganzen Betrachtung

zugrunde legt. In diesem Falle ist Q in der Beziehung $C = \frac{dQ}{dE}$ der aktiven elektromotorisch wirksamen Stoffmenge äquivalent, welche durch Belichtung an einer Elektrode entsteht, während E die EMK. des Photoeffektes darstellt (an der anderen Elektrode desselben Zellenelementes kann C einen ganz andern Wert haben). Es kann nun vorkommen, daß in kurzer Zeit nach der Unterbrechung des polarisierenden Stromes mit der Abnahme der Polarisation, von welcher Q und E in unserem Falle abhängig sind, Q entweder freiwillig, oder infolge Stromentnahme durch die Messungsanordnung, owie durch W_2 (Figur 1 , falls C einen sehr geringen Wert hat, ganz oder teilweise abklingen wird.

Die Versuche lassen also nicht entscheiden, welche aus den zwei Ausgangsvorstellungen den Tatsachen mehr entspricht; sie sprechen aber eindeutig dafür, daß die Selenzelle bei Stromdurchgang eine hohe Polarisation aufweist. In kurzer Zeit nach der Unterbrechung des Stromes einer fremden Stromquelle besitzt die Selenzelle eine EMK., welche keineswegs als Ladung eines Kondensators, bestehend z. B. aus zwei Metalldrähten und aus dem Selen als Dielektrikum, betrachtet werden darf. Will man diese letzte Betrachtungsweise aufrecht erhalten, so muß man sich das Sinken der Polarisation bei Belichtung der Selenzelle so vorstellen, daß gemäß der alten Auffassungen die Belichtung den Widerstand der Selenzelle herabsetzt, wodurch die Kondensatorladung ceteris paribus sinkt. Diese Betrachtungsweise trägt aber nicht Rechnung der Tatsache, daß beim Anlegen von 12 Volt an die Selenzelle die Belichtung zwar zuerst ein Fallen der Polarisation von 5,6 auf 1,0 Volt verursacht, aber nach und nach sich die Polarisation auf 2,2 Volt erholt. Es wäre sehr gekünstelt, wenn wir diese Erholung durch die Rückstandswirkung der Kondensatoren erklären wollten.

Um etwas näheres über den Charakter des unsymmetrischen Becquerel-Effektes zu erfahren, ging ich schließlich an die Untersuchung der kleinen Polarisationen der Selenzelle (von der Größenordnung eines Millivolts), welche noch einige Minuten nach der Unterbrechung des Stromes einer fremden Stromquelle der Beobachtung zugänglich sind. Nachdem kurze Zeit die Selenzelle mit einem Akkumulator verbunden war, wurde der letztere entfernt, und die Selenzelle mit Hilfe eines Umschalters an das empfindliche Galvanometer mit dem hintereinander geschalteten Megohm (G und W_2 in der Figur 2) angeschlossen.

Man erhält dabei einen Ausschlag von 10 bis 20 cm, welcher sich langsam verkleinert. Wird nun die Selenzelle belichtet, so fällt rasch der Ausschlag herunter und bei Verdunkelung der Selenzelle steigt der Ausschlag an, aber nicht bis zum Werte, welchen man vor der Belichtung der Selenzelle beobachten konnte, sondern bis zu einem etwas kleineren Werte. (Dieselbe Beobachtung machte Hr. Greinacher unabhängig von mir.)

Diese Tatsache, welche eine wichtige Stütze für den oben entwickelten Mechanismus der Vorgänge in der Selenzelle darstellt, besagt, daß die EMK. des unsymmetrischen Becquerel-Effektes eine der EMK. der Polarisation entgegengesetzte Richtung besitzt. Photochemisch spricht das dafür, daß, falls z. B. der polarisierende Strom an der Anode eines Zellenelementes Sauerstoff erzeugt, derselbe durch Belichtung von der Anode chemisch gebunden wird (z. B. $2O + Se \rightarrow SeO_2$).

B. Um die Existenz des unsymmetrischen Becquerel-Effektes direkt nachzuweisen, wurde eine Batterie aus 85 hintereinander geschalteten elektrolytischen Zellen konstruiert, welche lichtdicht abgeschlossen werden konnten. In den unten beschriebenen Versuchen wurden jedoch nicht alle 85 Zellen, sondern nur 40 benutzt. Dieselben bestanden aus mit H_2SO_4 angesäuerten 3%igen Uranylsulfatlösung, welche kathodisch zuvor zum kleinen Teil zu Uranosulfat reduziert wurde[12]); als Elektroden dienten Golddrähte von 0,35 mm Dicke; sie tauchten 0,5 cm tief in den Elektrolyten. Die Zellengefäße bestanden aus unten zugeschmolzenen kleinen Glasröhren; sie standen eng nebeneinander in einem gut von allen Seiten paraffinierten Metallgefäß; das ganze befand sich in einem Blechkasten, der von oben gut geschlossen werden konnte. Die Belichtung geschah somit von oben. Alle Zellen, welche also aus vollständig identischen Elektroden bestanden, konnten von oben gleichmäßig belichtet werden.

Diese Batterie wurde nun an verschiedene Stromquellen angeschlossen, wobei inzwischen sich das oben beschriebene empfindliche Galvanometer befand.

Eine EMK. von 1 Volt lieferte bei Abschluß der Batterie vom Licht einen Galvanometerausschlag von 7 cm, was bei dem benutzten Skalenabstand einem Strome von der Größenordnung 7×10^{-9} Amp. entsprach. Dieser Strom stellte sich erst nach einigen Minuten ein, anfänglich war er natürlich größer. Der scheinbare Widerstand der Batterie war somit von der Größenordnung $1{,}4 \times 10^8$ Ohm, während der wahre Ohmsche Widerstand des gesamten Stromkreises

keineswegs höher als 1000 Ohm geschätzt werden darf. Dieser scheinbare Widerstand der Batterie ändert sich relativ wenig mit der aufgelegten Spannung, wenn man natürlich nicht zu hohe Spannungen benutzt: Beim Anlegen von 6 Volt bekam ich in einigen Minuten im Dunkeln einen stationären Galvanometerausschlag von 33,5 cm und bei 10 Volt einen solchen von 71 cm. Nur beim Anlegen von 80 Volt erhielt ich einen bedeutend kleineren scheinbaren Widerstand.

Die relativ kleine Abhängigkeit des scheinbaren Widerstandes von der angelegten EMK. bei kleinen Spannungen erinnert lebhaft an den relativ kleinen sogenannten Spannungseffekt bei der lichtempfindlichen Selenzelle. Vom Standpunkt der Polarisation läßt sich diese Erscheinung leicht erklären:

Nach dem Ohmschen Gesetz gilt:

$$\frac{E}{J} = W_x,$$

wo E die angelegte EMK., W_x der scheinbare Widerstand des Kreises und J die Stromstärke ist. Wird dieselbe Beziehung mit Hilfe der gegenelektrometrischen Kraft der Polarisation (E_x) geschrieben:

$\frac{E - E_x}{W} = J$ wo W den wahren konstant bleibenden Ohmschen Widerstand des Kreises darstellt, so folgt:

$$W_x = W + \frac{E_x}{J}.$$

Die Konstanz von W_x bei kleinen Spannungen kann somit nur aus der Proportionalität zwischen E_x und J folgen. Bekanntlich verläuft auch die Polarisation bei sehr kleinen Stromdichten weit vor dem Einsetzen der sogenannten Zersetzungsspannung so gut wie geradlinig mit der Stromdichte.

Nachdem nun an die vom Licht abgeschlossene Urano-Uranylsulfatbatterie 1,7 Volt angeschlossen wurde, und die stationäre Stromstärke von $9,7 \times 10^{-9}$ Amp. sich eingestellt hat, wurde die Batterie geöffnet und dadurch dem Tageslicht des Zimmers ausgesetzt: sofort fing jetzt die Stromstärke an zu sinken und verkleinerte sich bis zu $7,0 \times 10^{-9}$ Amp. Charakteristisch für dieses Sinken der Stromstärke bei Belichtung ist eine große Trägheit: das Fallen der Stromstärke geht sehr langsam vor sich. Bei höheren Spannungen ist die Trägheit kleiner, was die Beobachtung erleichtert.

Beim Anlegen von 6 Volt geht der Galvanometerausschlag von



33,5 auf 24,5 cm durch Belichtung herunter; beim Anlegen von 10 Volt erhält man im Dunkeln einen stationären Galvanometerausschlag von 71 cm, welcher bei Belichtung rasch (= kleine Trägheit!) heruntergeht; er macht bald scheinbar halt, fällt aber in einigen Sekunden weiter bis zu 36 cm. Hier wächst also der scheinbare Widerstand bei Belichtung im Gegensatz zu den Selenzellen, und zwar im letzten Falle bis zu 100 % des Dunkelwertes. Wird nun nach der Erreichung des Ausschlages von 36 cm die Batterie geschlossen, so wächst der Ausschlag schnell an.

Diese Versuche genügen, um die Existenz des unsymmetrischen Becquerel-Effektes als bewiesen zu betrachten.

C. Um schließlich die Bedingungen festzustellen, bei welchen Diskontinuitäten innerhalb fester Stoffe Anlaß zum Auftreten von hohen Polarisationen geben, wurden zuerst die sogenannten Graphitwiderstände, bestehend aus mehreren mit Hilfe eines Bleistiftes gezogenen Graphitstrichen auf einer mattierten Glasplatte, untersucht.

Es kamen hauptsächlich drei Graphitwiderstände zur Untersuchung:

1. Eine von oben mattierte Glasplatte von 31 cm Länge und 2 cm Breite wurde an den Enden der ganzen Breite nach stark mit einem Bleistift bestrichen, worauf an den Enden kleine Nickelplatten mit Hilfe von Klemmschrauben zwecks Zuleitung des Stromes befestigt wurden. Den eigentlichen Graphitwidertsand bildeten nun mehre e in der Mitte der Platte nachgezogene Graphitstriche, welche mit unbewaffneten Augen vollständig kontinuierlich und zusammenhängend aussahen. Bei ununterbrochenem Gleichstrom besaßen diese Graphitstriche einen scheinbaren Widerstand von der Größenordnung 10^8 Ohm.

2. Ein ähnlicher Widerstand wurde an der Oberfläche eines Rohres aus undurchsichtigem Quarz von 5 cm Länge und 2 cm Durchmesser gebildet.

3. Schließlich habe ich einen Graphitwiderstand hergestellt, indem die Graphitstriche auf einem Ebonitrohr von 10,5 cm Länge und 2 cm Durchmesser aufgetragen wurden. Zwar war das Ebonitrohr nicht poliert, es ließ sich aber schwer mit dem benutzten Bleistift beschreiben, wodurch zur Bildung der Graphitstriche mit dem Bleistift stärker gedrückt werden mußte und die Graphitstriche sahen dabei zusammenhängender und glänzender als bei den ersten zwei Widerständen. Allein dieser Umstand genügte, wie man unten

sehen wird, um diesem Widerstand ganz andere Eigenschaften zu verleihen.

Diese Widerstände wurden nun auf Polarisation geprüft, indem sie an Stelle der Selenzelle in der beschriebenen Versuchsanordnung (Figur 2) kamen.

Die ersten zwei Widerstände lieferten sehr hohe Polarisationen: beim Anlegen von 2 Volt war auch die Polarisation nahezu 2 Volt; beim Anlegen von 4 und 6 Volt ließ sich auch eine Polarisation von etwa 4 bzw. 6 Volt feststellen. Der Ebonitwiderstand lieferte dagegen beim Anlegen von 2 Volt eine Polarisation von 0,4 bis 0,5 Volt; beim Anlegen von 6 Volt variierte dieselbe zwischen 1,5 bis 2,5 Volt.

Der große Widerstand der Graphitstriche beim ununterbrochenen Gleichstrom muß somit als scheinbarer Widerstand bezeichnet werden.

Weiter wurden auf der mattierten Oberfläche eines Glasstöpsels Goldstriche mit einer Platte aus chemisch reinem Gold aufgetragen. Der so gebildete Widerstand, bei welchem Graphit vollständig vermieden wurde, lieferte sehr hohe Polarisationen: beim Anlegen von 2 Volt war auch die Polarisation nahezu 2 Volt; beim ununterbrochenen Gleichstrom hatten diese Goldstriche einen Widerstand von der Größenordnung 10^9 Ohm.

Dieser Goldwiderstand wurde hergestellt und geprüft, um nachzuweisen, daß die Polarisationseigenschaften der Graphitwiderstände nicht etwa durch die Natur des Graphits bzw. der Kohle bedingt sind. Umgekehrt glaube ich die Meinung aussprechen zu dürfen, daß, wenn man Kohle innig zusammenschmelzen könnte, dieselbe einen metallischen Glanz und einen negativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, wie die Metalle, hätte.

Schließlich wurden noch Glasröhren von 18 cm Länge, gefüllt mit Magnesium- bzw. mit Eisenspänen, untersucht. Sie besaßen beim ununterbrochenen Gleichstrom einen Widerstand von der Größenordnung 10^9 Ohm und lieferten dabei in der geschilderten Versuchsanordnung hohe Polarisationen: beim Anlegen von 2 Volt war auch die Polarisation nahezu 2 Volt. Es will mir also scheinen, daß die Eigenschaften eines Branly-Kohärers in der depolarisierenden Wirkung der elektrischen Wellen ihre Erklärung finden.

Den beiden in der drahtlosen Telegraphie verwendeten Detektoren, dem Branly- und dem elektrolytischen Schlömilch-Detektor liegt somit dieselbe Wirkungsweise zugrunde.[13]).

Alle hier untersuchten Systeme von festen Stoffen sind somit

dadurch gekennzeichnet, daß sie Diskontinuitäten aufweisen; dieselben verursachen es, daß diese Systeme bei Stromdurchgang sich wie elektrolytische Zellen mit parallel geschalteten Leitern erster Klasse verhalten.

Speziell, was das Verhalten von sehr dünnen Schichten von festen Stoffen betrifft, so scheint mir überhaupt fraglich, ob dieselben „elektrisch-kohärent", wenn man sich so ausdrücken darf, auftreten können, d. h. so, daß sie nur die Eigenschaften von Leitern erster Klasse aufweisen sollten.

Beim Übergang von dickeren Metallschichten zu dünneren wird sich zuerst die geschilderte Eigenschaft der festen Stoffe so äußern, daß man einen Grenzwert der Schichtdicke erreichen wird, bei welchem das Ohmsche Gesetz nicht mehr gilt.

Ohne die geschilderten Diskontinuitäten der festen Stoffe in Erwägung zu ziehen, wollte seinerzeit J. J. Thomson[14]) diesen Grenzwert der Schichtdicke, bei welchem das Ohmsche Gesetz zu versagen anfängt, mit der Dimension der freien Weglänge der Elektronen im Metall in Zusammenhang bringen.

Aber schon Drude[15]) bemerkte dazu (l. c. S. 955): „Bei der Herstellungsart der dünnen Metallschichten auf nassem (chemischen) Wege, oder durch Kathodenzerstäubung ist es aber sehr wohl möglich, daß die Metallschicht nicht genügend kohärent ist."

Was nun das gegenseitige Verhalten der Größe der Polarisationskapazität der in Frage kommenden elektrolytischen Zelle einerseits und der Größe des zur elektrolytischen Zelle parallel geschalteten Ohmschen Widerstandes andererseits betrifft, so wissen wir darüber gar nichts. Hat man bei einer kleinen Polarisationskapazität mit einem kleinen Ohmschen Widerstande zu tun, so läßt sich mit der geschilderten Methode schwerlich eine quantitative Messung der Polarisation ausführen: in kurzer Zeit nach der Unterbrechung des primären Stromes wird die Polarisation durch den parallel zur Zelle geschalteten Ohmschen Widerstand vernichtet.

In diesem Falle verschwindet also die Polarisation nach der Unterbrechung des primären Stromes nicht etwa infolge von zu hoher Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge, welche die Entstehung der Polarisation verursachen, nicht etwa infolge von zu großer Stromentnahme während der Messung, die Polarisation verschwindet vielmehr durch Kurzschluß im System selbst.

Methodologisch wird dieser Umstand uns zwingen, zwecks

Messung der Polarisation zu möglichst hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten des rotierenden Kommutators überzugehen.

Aber hier laufen wir Gefahr, den Stromstoß des primären Stromes so kurz zu machen, daß der stationäre von der Zeit unabhängige Wert der Polarisation, welcher uns bei gegebener Stromdichte interessiert, nicht erreicht wird.

Und selbst, wenn alle diese Schwierigkeiten beseitigt werden, kann eine quantitative Messung der Polarisation einer elektrolytischen Zelle bei einem ungünstigen Verhältnis zwischen ihrem inneren Widerstand und dem zur Zelle parallel geschalteten Widerstand und bei der Unkenntnis dieses Verhältnisses aussichtslos erscheinen.

Was schließlich den näheren Mechanismus der geschilderten Polarisationsfälle betrifft, so ist derselbe, wie ich vor kurzem dargelegt habe[16]), mit dem Zustandekommen von elektrolytischen Potentialdifferenzen an der Grenze zweier Phasen eng verknüpft.

Danach kommt den Ionen des Lösungsmittels (z. B. im Falle einer wässerigen Lösung, in welche eine feste Elektrode taucht, den OH'- und H'-Ionen), die Fähigkeit zu, elektronisch zu dissoziieren, z. B.

$$H^{\cdot} = H + \oplus,$$

wo $\oplus$ ein positives Elektron darstellt; während nun im stromlosen Zustande die Produkte dieser Dissoziation sich in chemisches Gleichgewicht mit der Elektrode setzen und zum Auftreten von Gleichgewichtspotentialen führen, bildet sich bei Stromdurchgang, welcher allein durch die H'- und OH'-Ionen im Falle einer wässerigen Lösung bewirkt wird, ein Asynchronismus zwischen den elektrischen Vorgängen (= Aufladung eines Atoms, oder Entladung eines Ions) und den rein chemischen Vorgängen aus, was zum Auftreten der Polarisation Anlaß gibt.

Die Ionen des Lösungsmittels bilden somit bevorzugte Systeme, indem sie allein die Fähigkeit besitzen, elektronisch zu dissoziieren und den elektrischen Strom durch die Grenze Elektrode/Elektrolyt zu transportieren. Was aber den quantitativen Wert eines Gleichgewichtspotentials betrifft, so sind auf denselben die Ionen des Lösungsmittels ohne Wirkung: das thermodynamisch richtige Gleichgewichtspotential zwischen Zink und Kupfer hat ceteris paribus denselben Wert, ob wir es mit einer wässerigen Lösung, alkoholischen Lösung oder sogar mit dem Voltaeffekt dieser Metalle im Gasraume zu tun haben.

Nur die Polarisation und die Polarisationskapazität sind vom Lösungsmittel abhängig. Speziell was die Polarisation zwischen den kleinen Teilchen eines nicht genügend kohärenten festen Stoffes, wie z. B. zwischen den kleinen Selenkristallen der Selenzelle und zwischen den Graphitteilchen eines Graphitstriches betrifft, so will mir scheinen, daß hier die Gesetzmäßigkeiten des Voltaeffektes im Gasraume und seiner Polarisation maßgebend sind.

Hrn. Prof. Dr. Edgar Meyer spreche ich auch an dieser Stelle für die Überlassung der schönen Apparate seines Institutes meinen verbindlichsten Dank aus.

Literatur und Anmerkungen.

1) Bemerkung. Die Zusammenstellung dieser Arbeit hat sich etwas verzögert. Sie wurde schon bis 1. Juli 1916 vollständig abgeschlossen, und in vorliegender, abgeschlossener Form habe ich darüber noch im S.-S. 1916 in der Sitzung der Chemischen Gesellschaft Zürich vorgetragen. Nachdem ich meine Versuche abgeschlossen hatte, hat Hr. Greinacher dieselben zum Teil wiederholt und sie bestätigt gefunden. Seine diesbezügliche Arbeit wird in kurzer Zeit im Druck erscheinen.

März 1917. Der Verfasser.

2) Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. XVIII. Jahrgang. Nr. 4. 1916.

3) Zitiert nach Ries, l. c., S. 61.

4) Über diese und analoge Erscheinungen s. D. Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochem. **19.** 673. 1913.

5) Ries, l. c. S. 107.

6) Reinganum, Phys. Zeitschr. **7.** 786. 1906; **8.** 293. 392. 1907.

7) Chr. Ries, Phys. Zeitschr. **9.** 164 u. 228. 1908. Weiter s. die Versuche von Goldmann, Luggin, Schmidt, Minchin, zusammengefaßt bei Chr. Ries. Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen. Leipzig 1909. S. 193 u. 234.

8) Z. B. Greinacher, l. c.

9) S. die Untersuchungen über Polarisation mit Hilfe des Oscillographen von Le Blanc und Reichinstein.

10) Bemerkung. Allein dieser Befund genügt, um die beschriebenen Erscheinungen nicht etwa ausschließlich der Kapazität der Selenzelle im elektrostatischen Sinne des Wortes zuzuschreiben. Als ich nämlich bereits am Anfang des Sommersemesters 1916 Gelegenheit hatte, in einer physikalischen Gesellschaft über die ersten diesbezüglichen Versuche zu berichten, hat einer von den anwesenden Kollegen (nämlich Herr Professor Picard) dazu bemerkt, daß ein gewöhnlicher Kondensaror ähnliches Verhalten aufweisen würde. — Man sieht aber, daß es sich hier um ein bedeutend komplizierteres Phänomen handelt.

11) Diese Gesetzmäßigkeit konnte ich seiner Zeit aus der dynamischen Charakteristik einer Polarisationszelle direkt entnehmen: Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochemie 1909. Es muß aber dazu ausdrücklich betont werden, daß bei sehr hohen Stromdichten, bei welchen die Gasbeladung einer Elektrode von gleicher Größenordnung wie der Grenzwert der Löslichkeit im Elektrodenvolumen ist (— dieser Grenzwert wurde bei der Beschreibung des Verdrängungsprinzips als Summenkonstante



bezeichnet —) die Polarisationskapazität mit sinkender EMK. der Polarisation wachsen muß.

12) G. Trümpler, „Beiträge zur Theorie der Urano-Uranylsulfatphotoketten" Dissertation in Zürich. Sonderabdruck aus Zeitschr. f. phys. Chem. XC, Heft 4

13) Näheres über die Wirkung des Schlömilch-Detektors s. Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochem. **19.** 673. 1913.

14) J. J. Thomson, Proc. Cambr. Phil. soc. (2) **11.** 119. 1901. J. Patterson, Phil. Mag. (6) **4.** 652. 1902.

15) Drude, Annalen **14** (1904).

16) Reichinstein, Die Eigenschaften des Adsorptionsvolumens. Verlag Gebr. Leemann & Co. 1916.

(Eingegangen 24. März 1917).

Über den Einfluß der Vorbelichtung auf die Wiedergabe schwacher Lichteindrücke auf der photographischen Platte.

Von

J. Rheden in Wien.

In Heft 8 dieser Zeitschrift hat Herr Hofrat Eder zu meiner in den Heften 2 und 3, 1916, unter dem obigen Titel veröffentlichten Arbeit Stellung genommen, dabei eine Reihe von Quellen genannt, die zu berücksichtigen ich übersehen hätte, und ausgeführt, daß speziell durch die Arbeiten Schwarzschilds das Resultat meiner Arbeit so ziemlich in allen Punkten vorweggenommen sei. Dazu möchte ich folgendes bemerken:

Aus der ganzen Anlage meiner Arbeit geht hervor, daß ich nicht beabsichtigte, das Problem der Vorbelichtung allgemein oder gar abschließend zu behandeln, sondern daß ich in dieses Thema nur so weit eingehen wollte, als es für den im Auge gehabten astronomischen Zweck in Betracht kam; für diese meine Absicht spricht schon die Auswahl der Platten. Ich hielt es darum nicht für notwendig, erst weit ausholend einen Überblick über die bisherige auf das Problem bezugnehmende Literatur zu geben, ich glaubte vielmehr, mich auf den bloßen Hinweis beschränken zu dürfen, daß die mit der Vorbelichtung zusammenhängenden Erscheinungen schon lange bekannt und oft der Gegenstand von Untersuchungen gewesen seien (S. 33). Durch diese Bemerkung glaubte ich mich gegen den Verdacht, daß ich in Unkenntnis älterer Arbeiten mit meiner eigenen etwas wesentlich Neues zu schaffen vermeine, hinreichend gesichert.

Die von Herrn Hofrat Eder hauptsächlich angezogene Arbeit Schwarzschilds war mir natürlich nicht unbekannt. Hier muß



aber vor allem festgestellt werden, daß die genannte Abhandlung, soweit sie sich auf die Vorbelichtung bezieht, eine rein theoretische Betrachtung darstellt, welche zur Klärung der mit der Vorbelichtung zusammenhängenden Erscheinungen bestimmt war. Praktisch scheint sich Schwarzschild mit der Vorbelichtung nicht eingehender beschäftigt zu haben, auch legte er ihr, wie aus den Schlußworten des betreffenden Kapitels hervorgeht, überhaupt keinen praktischen Wert bei. Daß Schwarzschild kaum Versuche an einem Sensitometer zu dem in Rede stehenden Zweck gemacht haben dürfte, schließe ich auch daraus, daß er die Erzielung des günstigsten Effektes der Vorbelichtung an die genaue Einhaltung des Schwellenwertes knüpft[1]), während aus meinen Versuchen eindeutig hervorgeht, daß dieser günstigste Effekt erst bei einer weit größeren Vorbelichtung, also bei schon recht starkem Schleier, eintritt. Diese Tatsache wäre dem scharf beobachtenden Auge Schwarzschilds gewiß nicht entgangen.

Bei der Beantwortung der Frage, ob und wann die mit der Vorbelichtung verbundenen Erscheinungen mit Erfolg zu benutzen seien, habe ich in meiner Arbeit nur auf die astronomische Phot ographie Rücksicht genommen und vor allem jene Fälle ausgeschaltet, in denen die Anwendung der Vorbelichtung entweder keinen Vorteil oder gar Nachteile bringt. Ich war mir bewußt, damit dem Erfahrenen nichts Neues zu sagen. Hingegen habe ich andere Fälle, in denen die Vorbelichtung mit Vorteilen verbunden ist, nicht namentlich angeführt. Als derartige Fälle nenne ich die Aufnahme von kleinen Planeten, bei denen über eine gewisse Belichtungsdauer hinaus wegen der Bewegung des Planeten für die Helligkeit des Planetenbildes nichts mehr gewonnen werden kann. Auch bei manchen anderen astronomischen Aufnahmen, bei welchen ganz besonders auf die ökonomische Ausnützung günstiger atmosphärischer Verhältnisse Bedacht zu nehmen ist, kann von der Vorbelichtung mit Nutzen Gebrauch gemacht werden; hierher gehören die Aufnahmen lichtschwacher Sternhaufen, die lange Belichtungen bei einer Luft erfordern, wie sie in genügender Güte, in unseren Gegenden wenigstens, im Laufe eines Jahres nur auf wenige Stunden eintritt. Eine auf

1) „Wächst die Vorbelichtung über den Schwellenwert hinaus ($\sigma_0 < v$), so beginnen die schwächeren Sterne wieder in dem stärker werdenden Schleier zu verschwinden, sie bleiben nur bis zur Größe $\sigma_0 + 0{,}7$ sichtbar. — Handelt es sich also darum, möglichst schwache Sterne zu erhalten, so muß man genau bis zum Schwellenwert vorbelichten" . . . . . (Beiträge zur photographischen Photometrie der Gestirne von K. Schwarzschild, S. 36.)

starken Schleier gestellte Modifikation der Entwickelung läßt hier anderer Nachteile wegen nicht den gleichen Erfolg erreichen.

Über die Frage, ob der Vorbelichtung auch bei astrospektrographischen Arbeiten ein praktischer Wert zukommt, sind von anderer Seite Untersuchungen im Gange.

Neue Untersuchungen über den Einfluß von Gasen auf den lichtelektrischen Effekt der Metalle.

Von

Maria Ernst.

Mit 3 Figuren und 5 Kurven.

§ 1. Einleitung.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) hat Fräulein Helene Eichler nachgewiesen, daß, wenn man auf der einen Seite eines dünnen Platin-, Palladium- oder Eisenbleches Wasserstoff oder Sauerstoff elektrolytisch entwickelt, die lichtelektrische Empfindlichkeit auf der anderen Seite stark zunimmt. Diese Zunahme war unbegrenzt, bis schließlich das Blech brüchig wurde und zerriß. Sobald die Elektrolyse unterbrochen wurde, fiel die lichtelektrische Empfindlichkeit schnell auf den ursprünglichen Wert, den das ausgeglühte und noch nicht mit Gasen behandelte Blech gezeigt hatte. Der Grund für diesen Anstieg des lichtelektrischen Effektes konnte nicht aufgefunden werden. Die nächstliegende Annahme, daß sich eine Legierung mit großer Empfindlichkeit bildete, war nicht haltbar, ebensowenig die Hypothese, daß die Gase durch die Poren des Metalles dringen und dann zwischen Metall und Sonde durch Ionenstoß ionisiert werden könnten.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Gerhard C. Schmidt habe ich die Versuche wieder aufgenommen, um womöglich den Grund für die Erscheinung aufzufinden.

§ 2. Wiederholung der Versuche von Frl. Eichler.

Auf die Versuchsanordnung gehe ich nur kurz ein, da sie im wesentlichen übereinstimmte mit der von Frl. Eichler angewandten. Für alle Einzelheiten sowie für die allgemeine Beschreibung eines Versuches verweise ich auf ihre Arbeit.

Zwischen der mit dem Elektrometer verbundenen Sonde und dem belichteten Metallblech bestand bei den meisten Versuchen nur eine Potentialdifferenz von 8 Volt, damit die bei höherer

Spannung auftretende Ionisierung durch Ionenstoß vermieden wurde. Einzelne Beobachtungsreihen habe ich jedoch auch bei 80 Volt angestellt. Belichtet wurde mit der Quarzquecksilberlampe. Meine Beobachtungen bestätigen die von Frl. Eichler: Anfangs trat in der Regel eine Ermüdung des Bleches ein, bis nach Verlauf von einiger Zeit die lichtelektrische Empfindlichkeit konstant wurde. Bei dem Eingießen des Elektrolyten in den an der Unterseite des Metallbleches befestigten Trog nahm die Empfindlichkeit plötzlich etwas ab und blieb dann konstant. Sobald mit der Elektrolyse begonnen wurde, war ein Anwachsen des lichtelektrischen Stromes zu beobachten, und zwar zeigte sich der Sauerstoff wirksamer als der Wasserstoff. Die Kurven zerfielen also, wie bei Frl. Eichler, in drei Abschnitte: 1. Den Abfall zur Zeit der Ermüdung, 2. den plötzlichen kleinen, durch Zusatz von Kalilauge bewirkten Abfall und 3. den Anstieg, welcher durch die bei der Elektrolyse entwickelten Gase hervorgerufen wurde. Da meine Beobachtungen nichts Neues ergeben, so verzichte ich auf ihre Mitteilung.

Die nachfolgenden Versuche beziehen sich hauptsächlich auf den zweiten und dritten Teil der Kurve. Den ersten Teil, d. h. die Ermüdungserscheinungen, habe ich nicht weiter verfolgt; sie sollen den Gegenstand einer besonderen Arbeit bilden.

§ 3. Einfluß des Zustandes der Unterseite des belichteten Metallbleches auf den lichtelektrischen Effekt.

Es wurden Versuche unternommen, die eine Aufklärung herbeiführen sollten zunächst über den zweiten Teil der Kurve, den plötzlichen kleinen Abfall der lichtelektrischen Empfindlichkeit, welcher auftrat, wenn an die Unterseite des belichteten Bleches Kalilauge gebracht wurde. Bereits Frl. Eichler hat ihre Untersuchungen nach dieser Richtung hin in der mannigfachsten Weise geändert. Dabei fand sie, daß bei — 80 Volt Spannung im allgemeinen Nichtelektrolyte eine schwache Erhöhung, Elektrolyte eine Erniedrigung des lichtelektrischen Effektes bewirkten; doch wichen die Resultate stark voneinander ab, so daß selbst bei Beschickung des Troges mit Kalilauge zuweilen keine Änderung beobachtet wurde. Bei einer Spannung von — 8 Volt trat in der Regel keine nennenswerte Änderung der Empfindlichkeit ein. Unter diesen Umständen gelang es nicht, zu einer Erklärung für die Erscheinung zu kommen.

Wie bereits erwähnt, erhielt ich mit der Anordnung von Frl.

Eichler genau die gleichen Resultate wie sie. Um die Versuche zu variieren, habe ich den Einfluß der verschiedensten Flüssigkeiten untersucht. Dabei wurde jedesmal die betreffende Flüssigkeit entweder in einen Trog gebracht, der, wie bei den früheren Versuchen, auf der nichtbelichteten Seite des Bleches befestigt war, oder es wurde Fließpapier damit getränkt und gegen das Blech gepreßt. Es wurde erwartet, daß bei der Entfernung der Flüssigkeit der ursprüngliche Zustand sich wiederherstellen würde.

Da ich bei — 8 Volt keine mit Sicherheit festzustellende Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit fand — in einigen Fällen trat eine geringe Erniedrigung, in anderen dagegen keine Änderung oder sogar eine kleine Erhöhung ein, die sich jedoch kaum von den im Verlauf der Kurve auftretenden Knicken unterschied —, so ging ich zu einer Ladung von — 80 Volt über. Ein Wulfsches Elektrometer wurde eingeschaltet, mit dem beobachtet werden konnte ob die Ladung konstant blieb. Untersucht wurden in ihrer Einwirkung auf den lichtelektrischen Effekt die Nichtelektrolyte: Wasser, wässerige Lösungen von Zucker und Chloralhydrat in den verschiedensten Konzentrationen, Nitrobenzol, Brombenzol, Glyzerin, Paraffin und Anilin. Bei allen diesen Substanzen wurde auch nicht der geringste Einfluß beobachtet. Dasselbe war der Fall bei Elektrolyten, vorausgesetzt, daß die Spannung konstant blieb. Es genügt, wenn ich eine Beobachtungsreihe mitteile.

Tabelle 1.

Platinblech; 0,05 mm stark, auf —80 Volt geladen.

T	*A*	Bemerkungen	*T*	*A*	Bemerkungen
5	77	Luft	70	91	
10	80		75	91	
15	80		80	90	
20	77		85	90	NaOH
25	80		90	91	
30	81		95	91	
35	81		100	95	
40	75		105	94	
45	81		110	92	
50	84		115	94	Luft
55	89		120	95	
60	90		125	95	NaCl
65	90		130	97	

Eine kurze Erläuterung meiner Tabellen möchte ich vorausschicken. Es sollen darin bedeuten: *T* die Zeit in Minuten, die seit

dem Beginn der Belichtung verflossen war, A jedesmal den zu dieser Zeit gemessenen Ausschlag der Elektrometernadel in Skalenteilen innerhalb 90 Sekunden. In den „Bemerkungen" habe ich den Zustand der Unterseite des belichteten Metallbleches näher angegeben: die Bezeichnung „Luft" z. B. will sagen, daß die Unterseite mit der äußeren Luft in Verbindung stand, „NaOH", daß sie von Natronlauge bespült wurde.

Ebenso, wie Natronlauge und Kochsalzlösungen, verhielten sich auch wässerige Lösungen von Schwefelsäure und Salzsäure. Sobald dagegen die an das Blech angelegte Spannung sank, ging auch der lichtelektrische Effekt zurück. Dies gab den Fingerzeig für die von Frl. Eichler gefundene Abnahme. Bei ihrer Versuchsanordnung war zwischen der Hochspannungsbatterie und dem belichteten Blech stets ein Wasserwiderstand eingeschaltet; die Zelle bestand aus Metall, welches zur Erde abgeleitet war. Wurde nun Kalilauge in den Trog gegossen, so bildete sich leicht wegen ihrer lösenden Wirkung auf Siegellack eine kleine Brücke zwischen dem geladenen Blech und der geerdeten Zelle. Wegen des großen Wasserwiderstandes nahm das Potential um einige Volt ab, und damit fiel auch die lichtelektrische Empfindlichkeit. Da die Spannung jedoch nur wenig sank, so konnte Frl. Eichler diesen Abfall mit Hilfe des von ihr benutzten nicht sehr empfindlichen Elektrometers nicht feststellen; die Abnahme des Potentials genügte indessen, um den lichtelektrischen Effekt um einige Skalenteile herabzudrücken. Daß diese Erklärung richtig ist, geht daraus hervor, daß ich durch Herstellen einer weniger guten oder besseren Verbindung zwischen dem Elektrolyten und der Zelle jeden beliebigen Wert für die lichtelektrische Empfindlichkeit erhalten konnte.

Es erklärt sich jetzt auch, aus welchem Grunde weder Frl. Eichler noch ich bei Anlegung von — 8 Volt Spannung eine wesentliche Beeinflussung des lichtelektrischen Effektes durch das Eingießen des Elektrolyten beobachten konnte. In diesem Falle wurden zur Ladung des Metallbleches stets große Akkumulatoren ohne Wasserwiderstand angewandt. Selbst wenn also der Elektrolyt eine Verbindung zwischen dem belichteten Blech und der Zelle herbeiführte, so konnte doch genügend Strom geliefert werden, um die Spannung konstant zu halten.

Aus diesen Versuchen ergibt sich somit: Die von Frl. Eichler unter gewissen Umständen beobachtete geringe Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit, welche eintrat,

wenn man auf die nicht belichtete Seite des Metallbleches Kalilauge brachte, rührt daher, daß infolge fehlerhafter Versuchsanordnung die Spannung um ein Geringes sank. Wird diese Fehlerquelle beseitigt, so ist es für die Größe des lichtelektrischen Effektes ganz gleichgültig, ob die nicht belichtete Seite von einem Elektrolyten oder Nichtelektrolyten bespült wird.*)

§ 4. Nachweis, daß die elektrische Ladung der entwickelten Gase die Erscheinung nicht beeinflußt.

Nachdem durch die vorstehenden Versuche der zweite Teil der Kurve erklärt worden ist, bin ich dazu übergegangen, den dritten Teil zu untersuchen. Eine Reihe von Arbeitshypothesen, die ich in ihren Konsequenzen verfolgte, gab mir den Fingerzeig, in welcher Weise ich neue Versuche anzustellen hatte. Soweit diese Hypothesen durch das Experiment nicht gestützt werden, beschreibe ich sie nur ganz kurz.

Zunächst bildete ich mir die Vorstellung, daß die an dem Metall gelösten Gase vielleicht elektrisch geladen seien und dadurch in irgend einer Weise die Elektronen des Metalles lockerten, so daß diese durch das Licht leichter aus dem Molekülverband getrennt würden. Wie Townsend[2]) nachgewiesen hat, sind die durch Elektrolyse aus Kalilauge entwickelten Gase negativ geladen. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß sie, wenn sie sich im Metall lösen, ihre Ladung beibehalten und die negativen Elektronen des Metalls abstoßen, so daß letztere sich auf der Oberfläche anhäufen und deshalb durch das Licht verhältnismäßig leicht abgespalten werden. Hiernach wäre also bei der Elektrolyse von Kalilauge eine Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit zu erwarten, welche ja auch tatsächlich von Frl. Eichler und mir stets beobachtet worden ist. Da nach Townsend die durch die Elektrolyse von Schwefelsäure gewonnenen Gase dagegen positiv geladen sind, so müßten auf Grund der eben aufgestellten Hypothese Wasserstoff und Sauerstoff aus Schwefelsäure die lichtelektrische Empfindlichkeit herabsetzen. Ob ein solcher Unterschied in der Einwirkung der aus Kalilauge und Schwefelsäure hergestellten Gase wirklich vorhanden ist, habe ich auf folgende Weise geprüft: An Stelle des

*) Bei diesen Versuchen hat mich Hr. cand. phys. F. Volmer unterstützt, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

von Frl. Eichler benutzten schweren Porzellantroges, der sich jedesmal nur mit einigen Schwierigkeiten an der Unterseite des Metallbleches befestigen ließ, verwandte ich zur Aufnahme des Elektrolyten ein leichtes paraffiniertes Korkgefäß, dessen Boden eine kleine Glasscheibe bildete. Dasselbe wurde mit Siegellack direkt auf das Blech gekittet, so daß etwa eine Metallfläche von 3 × 1,5 cm für die Gasentwickelung frei war, und zwar genau an der gleichen Stelle, wo sich an der Oberseite die Kreisfläche befand, die der Belichtung ausgesetzt werden konnte. Wurde statt der Schwefelsäure Kalilauge zur Elektrolyse benutzt, so wurde der Siegellack, damit die Flüssigkeit ihn nicht angriff, mit Paraffin überzogen oder durch Paraffin ersetzt.

Die Schaltung war dieselbe, wie bei Frl. Eichler; nur wurden in den Kreis, in dem die Elektrolyse vor sich ging, ein Ampèremeter und ein Widerstand eingefügt, damit die Stromdichte bestimmt und eventuell verändert werden konnte. Beide Apparate sowie auch die Akkumulatoren, welche zur Gasentwicklung dienten, waren gut isoliert. Beobachtet wurde die lichtelektrische Empfindlichkeit von dünnen Platinblechen, und zwar zuerst ohne Gasentwicklung, bis sie konstant war. Darauf wurde die Kalilauge bzw. Schwefelsäure in den Trog gegossen und wieder beobachtet, bis die Elektrometernadel einen konstanten Ausschlag zeigte. Schließlich wurden durch Elektrolyse die Gase an dem Blech entwickelt und gleichzeitig die Änderungen des lichtelektrischen Stromes gemessen.

Die nachfolgenden Tabellen geben einige meiner Beobachtungsreihen wieder. Die Bezeichnungen „H" und „O" bedeuten darin den Beginn der Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung. Ferner ist in den Tabellen die Stromstärke verzeichnet, welche das Ampèremeter während der Elektrolyse anzeigte.

In den Kurvenzeichnungen sind nach der Abszisse die Werte für *T*, nach der Ordinate die für *A* abgetragen. Die übrigen Bemerkungen sind hier analog denen der Tabellen. Durch ein Sternchen wird die Unterbrechung der Gasentwicklung angegeben.

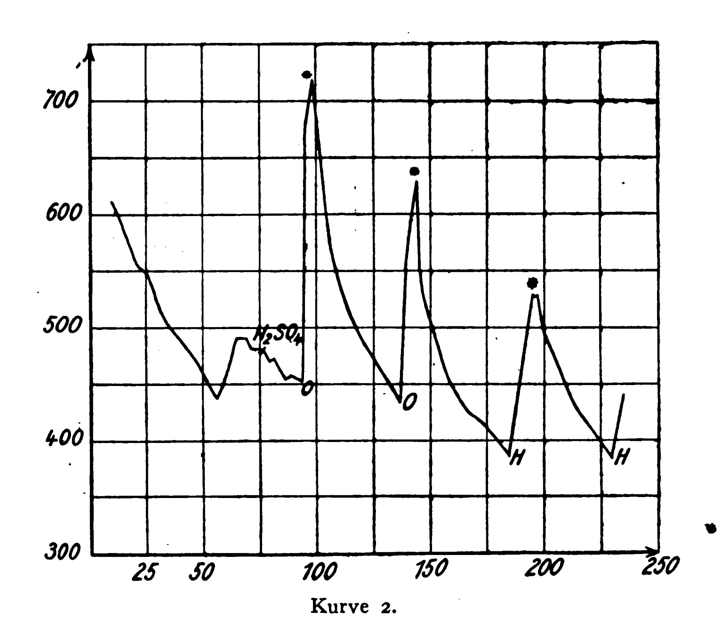
Tabelle 2.

Platinblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	*A*	Bemerkungen	*T*	*A*	Bemerkungen
10	612	Luft	22	555	
14	588		26	547	
19	567		31	517	

Tabelle 2. (Fortsetzung.)

T	A	Bemerkungen
36	502	Luft
41	487	
46	475	
51	455	
56	439	
66	492	
69	492	
72	482	
76	482	
79	470	H_2SO_4
82	471	
86	455	
89	457	
92	453	
95	670	O 2 Amp.
98	720	
106	571	Unterbrechung der Gasentwicklung
111	535	
116	509	
121	487	
126	467	
131	452	
134	442	
137	432	
140	568	O 2 Amp.
143	626	
146	535	Unterbrechung der Gasentwicklung
151	493	
156	468	
161	445	
166	429	
171	418	
176	410	
181	395	
185	387	
189	453	H 1,5 Amp.
192	526	
195	526	Unterbrechung der Gasentwicklung
198	504	
201	489	
206	466	
211	443	
216	425	
221	410	
226	396	
231	381	
234	440	H 1,5 Amp.



Kurve 2.

Tabelle 3.

Platinblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	A	Bemerkungen	T	A	Bemerkungen
10	486	Luft	123	297	
14	448		126	360	H 1 Amp.
18	431		129	390	Unterbrechung der Gasentwicklung
23	390		133	366	
28	349		138	345	
33	333		143	328	
38	314		148	314	
43	302		153	296	
48	286		158	286	
53	282		161	421	O 1,5 Amp.
58	287		164	501	
61	260	H_2SO_4	167	484	Unterbrechung der Gasentwicklung
64	258		170	455	
68	247		173	432	
71	247		178	399	
74	312	H 1 Amp.	183	372	
77	431		188	349	
80	448	Unterbrechung der Gasentwicklung	193	334	
83	437		196	439	O 1,4 Amp.
93	380		199	452	H 1,4 Amp.
98	359		202	502	
103	337		205	517	Unterbrechung d. Gasentwicklung
108	327		208	480	
113	308				
118	303				

Tabelle 4.

Platinblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	A	Bemerkungen	T	A	Bemerkungen
20	460	Luft	90	386	
25	440		95	382	
30	430		100	368	
35	425		105	360	
40	420		110	358	
45	418		113	380	H 0,45 Amp.
48	377	H_2SO_4	116	412	
51	367		119	410	Unterbrechung der Gasentwicklung
55	366		122	399	
58	390	H 0,45 Amp.	126	389	
61	422		130	384	
64	447		135	376	
67	440	Unterbrechung der Gasentwicklung	140	363	
70	429		145	353	
75	416		150	348	
80	406		153	415	O 0,60 Amp.
85	396		156	447	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

T	*A*	Bemerkungen	*T*	*A*	Bemerkungen
159	427	Unterbrechung der Gasentwickelung	193	408	O 0,60 Amp.
163	405		196	406	H 0,50 Amp.
166	394		199	426	
170	378		202	422	Unterbrechung der Gasentwicklung
175	366		205	399	
180	360				
185	352				
190	347				

Die Figur stellt die Beobachtungsreihe von Tabelle 2 graphisch dar. Die übrigen Kurven verlaufen analog, so daß sich ihre Wiedergabe erübrigt. Aus den Tabellen und der Figur geht hervor, daß die Elektrolyse von Schwefelsäure im wesentlichen in gleicher Weise auf den lichtelektrischen Effekt einwirkt, wie die von Kalilauge. Für den Verlauf der Erscheinung ist es somit ganz gleichgültig, ob die elektrolytisch entwickelten Gase positiv oder negativ geladen sind. Allerdings treten zuweilen, besonders bei geringen Stromdichten, kleine Unterschiede auf: nach Unterbrechung der Wasserstoffentwicklung erfolgt hin und wieder noch ein kleiner Anstieg (siehe z. B. Tabelle 3); bei der Sauerstoffentwicklung aus Schwefelsäure sowie bei der Elektrolyse von Kalilauge habe ich eine ähnliche Erscheinung nicht beobachtet.

Aus den Tabellen 2, 3 und 4 ist weiter zu erkennen, daß die Größe des Anstieges der lichtelektrischen Empfindlichkeit abhängig ist von der Stärke des durch den Elektrolyten geleiteten Stromes; der Effekt wird um so größer, je stärker die Stromdichte ist, je größer also auch die Menge des entwickelten Gases ist. Eine Reihe von Versuchen, die ich mit sehr verdünnten Lösungen der Elektrolyte angestellt habe, hat gezeigt, daß sehr geringe Mengen elektrolytisch entwickelter Gase erst nach längerer Zeit einen Anstieg der lichtelektrischen Empfindlichkeit herbeiführen oder aber den lichtelektrischen Effekt gar nicht beeinflussen. Eine genaue quantitative Beziehung zwischen der Verstärkung des lichtelektrischen Stromes und der bei der Gasentwicklung angewandten Stromdichte habe ich rechnerisch nicht finden können, doch scheint mir nach meinen allerdings nicht sehr umfangreichen Beobachtungen, daß die Empfindlichkeit schneller ansteigt als die Stromdichte.

Obwohl die Versuche die Hypothese, daß die elektrischen Ladungen der Gase von Einfluß auf die beobachtete Erscheinung sind, nicht bestätigen, habe ich sie noch auf andere Weise geprüft. Wie Townsend gezeigt hat, nimmt die elektrische Ladung der Gase mit steigender Temperatur zu; unterhalb 20° C ist sogar der aus Kalilauge entwickelte Sauerstoff ohne nachweisbare Ladung. Hängt daher die Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit in irgend einer Weise mit der Ladung der Gase zusammen, so ist zu erwarten, daß die Erscheinung bei niedriger Temperatur anders verlaufen würde, als bei höherer. Für eine solche Untersuchung wurde unter dem Korktrog ein Blechkasten angebracht, der mit Eisstückchen so angefüllt wurde, daß diese den Boden des Troges berührten und abkühlten. Die Temperatur der Kalilauge wurde dadurch mit Sicherheit dauernd weit unter 20° C gehalten. Obwohl das jetzt durch den Strom entwickelte Gas nicht elektrisch geladen war, bewirkte es doch, wie gewöhnlich, eine Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit des bestrahlten Metallbleches. Es ist also die aktivierende Wirkung der Gase nicht in ihrer elektrischen Ladung zu suchen.

§ 5. Nachweis, daß die durch die Okklusion der Gase bewirkte Änderung der elektrischen Leitfähigkeit ohne Einfluß ist auf die durch dasselbe Agens hervorgerufene Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit.

Bereits von Bädeker[3]) und Wilson[4]) ist ein Zusammenhang zwischen lichtelektrischer Elektronenemission und elektrischem Leitvermögen gesucht worden. Jedoch konnte noch nicht nachgewiesen werden, daß die beiden Erscheinungen immer einander parallel gehen, wenn auch in einzelnen speziellen Fällen, z. B. bei granulären Silber- und Jodsilberschichten, ein gleichzeitiges Auftreten zu bemerken war.

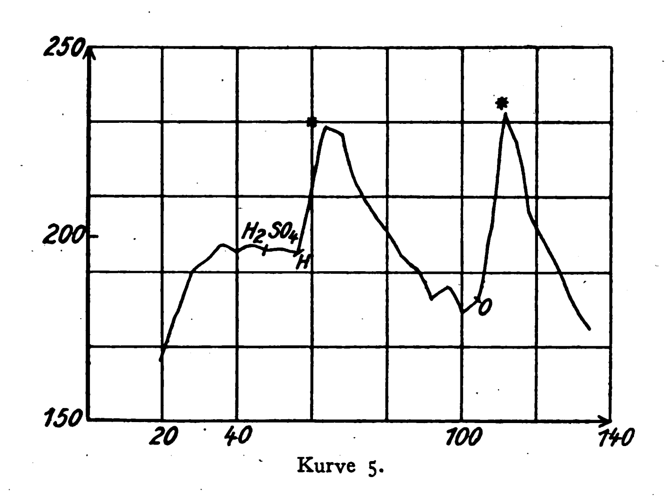
Nach Scivessy[5]) und Kimura[6]) ändert sich die Elektrizitätsleitfähigkeit in den Metallen mit dem Gehalt an Gasen, welche von dem betreffenden Metall okkludiert sind. Durch Okklusion von Wasserstoff wird der Widerstand eines Palladium- oder Eisendrahtes vergrößert, desgleichen der Widerstand von Platin und Silber durch Okklusion von Sauerstoff. Besteht nun irgend ein Zusammenhang zwischen der von mir beobachteten Erscheinung und der metallischen Leitfähigkeit für Elektrizität, so muß bei Gold, dessen Widerstand nach Scivessy durch Gase sich nicht ändert, die Erscheinung anders

verlaufen als bei Platin, Palladium, Eisen und Silber. Um dies zu prüfen, habe ich ein Goldblech, dessen Oberfläche durch Abschmirgeln und schwaches Glühen in der Bunsenflamme gereinigt worden war, auf seine lichtelektrische Empfindlichkeit hin untersucht. Das Resultat der Beobachtung geben Tabelle 5 und Kurve 5.

Tabelle 5.

Goldblech; 0,05 mm stark, auf − 8 Volt geladen.

T	*A*	Bemerkungen	*T*	*A*	Bemerkungen
20	166	Luft	80	201	
24	179		84	194	
28	190		88	190	
32	193		92	183	
36	197		96	186	
40	195		100	179	
44	197		104	182	
48	196		108	206	O 2 Amp.
52	196	H_2SO_4	111	232	
56	195		114	225	Unterbrechung der Gasentwicklung
60	209	H 1,4 Amp.	118	205	
64	229		122	198	
68	227	Unterbrechung der Gasentwicklung	126	190	
72	213		130	182	
76	207		134	175	



Kurve 5.

Es zeigt also Gold genau dasselbe Verhalten wie die übrigen Metalle. Sobald Wasserstoff oder Sauerstoff an der Unterseite elektrolytisch entwickelt wird, steigt der lichtelektrische Effekt an, um nach der Unterbrechung der Elektrolyse wieder abzufallen.

Ebenso verhielt sich ein Silberblech, das in der gleichen Weise untersucht wurde. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die durch die Entwicklung von Gasen bewirkte Änderung des elektrischen Leitvermögens ohne Einfluß ist auf die durch dasselbe Agens hervorgerufene Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit.

§ 6. Nachweis, daß die Erscheinung nicht verursacht wird von einem durch das Metallblech hindurchziehenden Gasstrom.

Von Bichat und Blondlot[7]) sind die folgenden Versuche beschrieben worden:

Eine aus Messingblech und Drahtnetz bestehende Zelle ergab „bei Belichtung mit einer Bogenlampe mit Aluminiumseele 3 bis 4 Volt Potentialerhöhung. Wurde ein Luftstrom, der aus einem auf acht Atmosphären befindlichen Reservoir kam, gegen die Messingplatte gerichtet, so stieg das erregte Potential bis gegen 30 Volt an, während ohne Belichtung der Luftstrom keine Wirkung ausübte. Um auszuschließen, daß von vornherein negative Ladungen infolge der Kontaktpotentiale auf der Platte säßen, gelangten Versuche zur Ausführung, bei welchen das Netz durch ein Element 2 Volt negatives Potential erhielt, so daß sich eine positive, sicher keine negative Ladung auf der beim Versuchsanfang geerdeten Messingplatte befand. Bei Belichtung allein entwickelte sich dann infolge des reflektierten Lichtes auf der Platte eine negative Ladung, sobald aber der Luftstrom dazutrat, wechselte die Elektrometerablenkung ihre Richtung, und es stellte sich eine sehr starke positive Ladung ein.

Aus diesen Versuchen folgt, daß bei der lichtelektrischen Entladung der Luftstrom das elektrische Feld ersetzen kann, daß die Rolle des letzteren also darin besteht, auf lichtelektrischem Wege an der Platte frei gemachte negative Elektrizität fortzuführen".)[8]

Diese Beobachtungsresultate wurden durch Hallwachs[9]) und Elster und Geitel[10]) bestätigt.

Auf Grund dieser Versuche bildete ich mir die folgende Vorstellung: Das durch das Metall hindurchdringende Gas reißt die Elektronen, die durch die Wirkung des Lichtes frei geworden sind, mit sich und führt sie zu der Sonde. Während bei den Versuchen von Bichat und Blondlot ein starker Wind hierzu nötig war, weil die Beobachtungen bei Atmosphärendruck vorgenommen wurden,

genügen im Vakuum schon geringe Mengen von Gas, um dieselbe Erscheinung hervorzurufen. Ist diese Hypothese richtig, so muß sich genau dieselbe Wirkung, wie mit elektrolytisch entwickelten Gasen, auch erzielen lassen, wenn man durch größere Poren in dem belichteten Metall gewöhnliche Luft oder andere Gase hindurchpreßt. Um dies zu untersuchen, habe ich den folgenden Apparat benutzt, den Figur 1 darstellt:

Ein dünnes Platinblech *P*, das infolge häufiger Benutzung an einigen Stellen kleine Öffnungen aufwies, wurde stark gehämmert, damit die Löcher sich noch möglichst verengerten. Es wurde dann

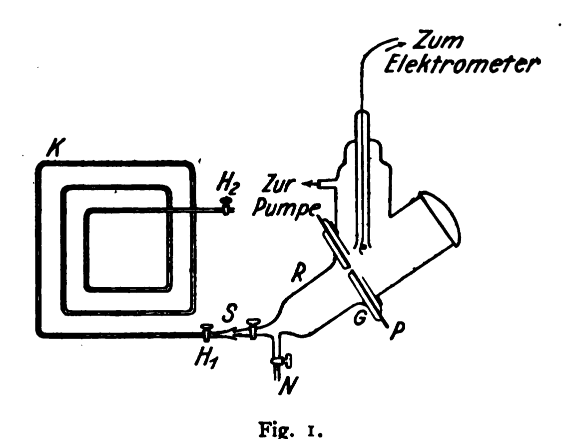


Fig. 1.

durch Abschmirgeln und Ausglühen von den anhaftenden Verunreinigungen befreit und in die Photozelle eingesetzt, so daß eins der noch mit bloßem Auge wahrzunehmenden Löcher der Belichtungsstelle angehörte. Eine fest aufgekittete Glimmerplatte *G*, welche eine kleine Durchbohrung an derselben Stelle besaß, wo sich das Loch im Platin befand, bedeckte die Unterseite des Metallbleches. Daran schloß sich, mit Siegellack luftdicht angebracht, ein an einem Ende erweitertes Glasrohr *R*, das in einen Schliff *S* auslief. An diesen war ein zweites Rohr angesetzt, das zu einer Kapillaren *K* von 1,45 m Länge und 0,35 mm innerem Durchmesser führte. Die Kapillare war spiralförmig umgebogen und an ihren beiden Enden durch die Hähne H_1 und H_2 abschließbar; sie hatte den Zweck, den Zufluß des Gases zu verlangsamen bzw. zu regeln. Ein Ansatzrohr *N* war mit einer Geryk-Ölpumpe verbunden, die zur Herstellung eines Vorvakuums dienen sollte.

Zu Beginn des Versuches wurde die Molekularpumpe in Gang gesetzt. Dadurch wurde zunächst die Luft an der Oberseite des Bleches aus der Zelle entfernt, allmählich aber auch die noch nach Betätigung der Gerykpumpe in dem Glasrohr R zurückgebliebene Luft, die durch die Öffnung des Bleches langsam an die Oberseite strömte. Die Kapillare blieb von H_1 bis H_2 mit Luft gefüllt; beide Hähne waren geschlossen. Die Ablesung der lichtelektrischen Empfindlichkeit begann erst, nachdem die Molekularpumpe schon längere Zeit in Betrieb war. Als der lichtelektrische Effekt ziemlich konstant geworden war, wurde der Hahn H_1 geöffnet, so daß die in der Kapillaren enthaltene Luft allmählich an das Blech herankam und durch das Loch an die Oberseite strömte, um dann durch die Molekularpumpe entfernt zu werden. Die fest anschließende Glimmerplatte verhütete eine Durchbiegung des Bleches beim Hineinleiten der Luft in R und damit eine Annäherung zwischen Sonde und Blech. Strömte nun die Luft ein, so war, falls das Loch klein genug war, ein Anstieg des lichtelektrischen Effektes nicht zu bemerken. War dagegen die Öffnung im Metall zu groß, oder waren mehrere Löcher vorhanden, so trat infolge der Druckzunahme in der Zelle ein Abfall der Empfindlichkeit ein.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor: Gase, welche durch das Metall hindurchdiffundieren, sind nicht imstande, Elektronen in nennenswerter Menge mitzureißen. Es erklärt sich dies leicht, da die Menge des durch das Blech hindurchdiffundierenden Gases sicher äußerst gering ist. Eine solche Vermutung wird dadurch bestätigt, daß der an dem Mc Leod gemessene Druck unabhängig davon war, ob die Elektrolyse an der Unterseite des Metalls im Gange war oder nicht.

(Schluß folgt.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

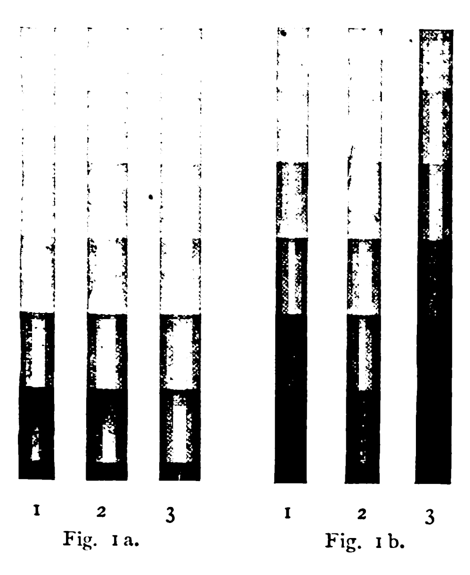


Fig. 1 a. Fig. 1 b.

Figur 1 a.

Die 3 Streifen („Ridax“-Spezial glänzend Gaslicht-Papier) waren identische Abzüge einer Normal-Stufenexpositionsplatte mit den relativen Expositionszeiten 1, 2, 4, 8, 16, 32. Alle drei Streifen abgeschwächt und zwar:

1. in 3% KCN-Lösung (50 ccm) $2^1/_2$ Min.
2. In derselben Lösung mit Zusatz von 1 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200 H_2O) 1 Min.
3. In derselben Lösung wie 2. aber (unmittelbar) nach Zusatz einer der Jodmenge äquivalenten Thiosulfatmenge. Dauer $2^1/_2$ Min.

Die Abschwächung ist in allen 3 Streifen schön subtraktiv (vgl. den Kontrollstreifen 3 von Fig. 1 b). KCN und J wirken beide substraktiv und verstärken sich. Thiosulfat macht das J unwirksam.

Figur 1 b.

Drei identische („Ridax“-Spezial glänzend) Abzüge einer Normal-Stufenexpositionsplatte (wie bei Fig. 1 a). Es wurde abgeschwächt:

1. in 3% KCN-Lösung (50 ccm) $1^1/_2$ Minute.
2. In derselben Lösung nach Zusatz eines Übermaßes von Thiosulfat (50 ccm einer Lösung 1 : 4 Wasser) $3^1/_2$ Min.
3. Nicht abgeschwächter Kontrollstreifen.

Man sieht deutlich, daß die Abschwächung in streng substraktiver Weise die schwachen Töne stark angegriffen hat, während sich die Schwächung des Schwärzen kaum bemerkbar macht. Das Thiosulfat hemmt den Cyanabschwächer nicht. Die Verlangsamung kommt von der Verdünnung.



Fig. 2.

Figur 2.

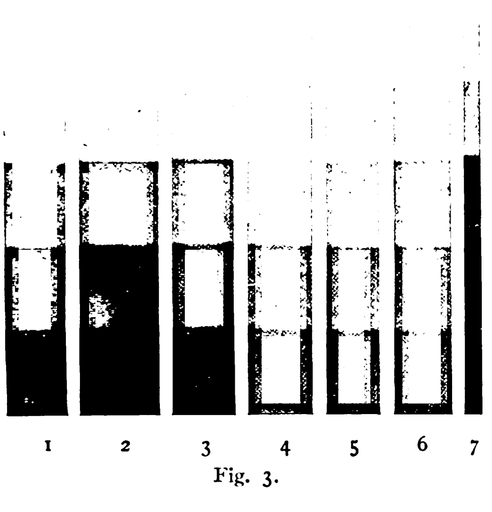
Von den 4 gleichen („Ridax“-Spezial glänzend) Abzügen einer Expositionsstufenplatte wurde

1. Abgeschwächt in schwachem Jod (— Jodkali)abschwächer.
2. Abgeschwächt in konz. Kalialaunlösung mit schwachem $KMnO_4$-Zusatz (Lösung ganz schwach rot).
3. In Kupferchloridabschwächer, 50 ccm Wasser + etwa 3 ccm zerstoßenes NaCl + soviel $CuSO_4$-Lösung, daß die Grünfärbung nach blau hin ging. Vereinfachter Spillerscher Abschwächer.
4. Unabgeschwächter Kontrollstreifen.

Die Jodabschwächung (1) greift die schwachen Töne an, das $KMnO_4$ schwächt alle Töne proportional und gleichmäßig ab (2). Der Kupferchloridabschwächer greift die tiefen Töne stärker an.

S. Becher u. M. Winterstein.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



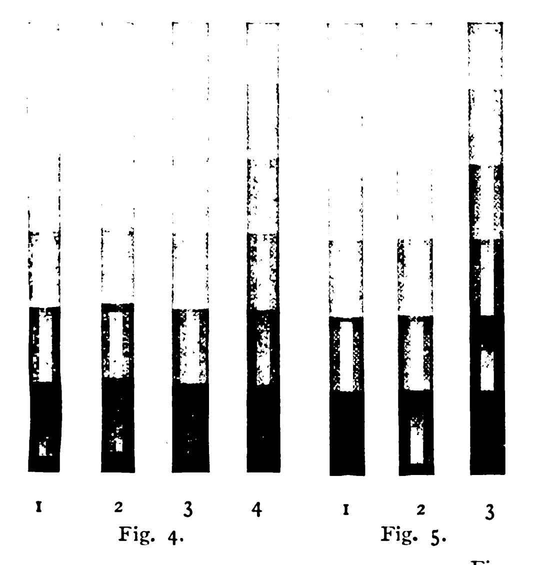
1 2 3 4 5 6 7

Fig. 3.

Figur 3.

Aus einer Expositionsstufenplatte wurden 11 Streifen geschnitten und zu vergleichenden Abschwächungsversuchen benutzt. 7 sind hier wiedergegeben.

1. wurde abgeschwächt in 100 ccm Wasser + 2 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200). Die schwachen Töne 1 und 2 völlig beseitigt, die Schwärzen trotzdem gut erhalten. Subtraktive Abschwächung.
2. Abgeschwächt in 50 ccm 25% Fixiersalzlösung + 4 ccm 10% Lösung von Ferricyankalium. Stufe 2 schwach erhalten, Abschwächungscharakter deutlich subtraktiv wie bei 1.
3. u. 4. Abgeschwächt in 100 ccm 15% Alaunlösung + 1 ccm konz. Permanganatlösung (1 : 16 Wasser). Die Abschwächung ist ungefähr proportional: bei schwacher Wirkung (3) sind Lichter und Schatten geschont, bei längererEinwirkung (4) beide stark geschwächt.
5. Abgeschwächt in konz. NaCl-Lösung + wenig $CuSO_4$ (leichte Blaufärbung). Obwohl Stufe 1 erhalten ist, zeigt Stufe 5 erhebliche Abschwächung. Abschwächungscharakter: „Entkräftigung", vgl. damit 3 und 4.
6. Abgeschwächt in 4%iger Ammoniumpersulfatlösung (mit H_2SO_4 angesäuert). Starke Schwächung der dunklen Stufen 4 und 5 bei fast völliger Schonung von 1 und 2. Entkräftigung noch ausgesprochener als bei 5: „superproportionale" Abschwächung.
7. Unabgeschwächter Kontrollstreifen.



1 2 3 4 1 2 3

Fig. 4. Fig. 5.

Figur 4.

Von 4 identischen Stufenstreifen (wie bei Fig. 1 a) wurden abgeschwächt:

1. In 200 ccm Wasser + 1 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200). Dauer $1\frac{1}{2}$ Min. Nur Stufe 1 ist ganz fortgenommen.
2. In 80 ccm Wasser + 2 g KCN + $\frac{1}{2}$ cm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200). Dauer etwa $\frac{1}{4}$ Min. Die Abschwächung hat Stufe 1—3 fast völlig entfernt.
3. In 50 ccm 25% Na-Thiosulfat + 1 ccm 10% Ferricyankali. Dauer etwa $1\frac{1}{2}$ Min. Stufe 1—3 fast völlig entfernt, 4 stark angegriffen.
4. Nicht abgeschwächter Kontrollstreifen.

Bei Streifen 1 (Jodabschwächer) tritt der subtraktive Charakter der Abschwächung, die fast nur Stufe 1 entfernte, am klarsten hervor, auch der Jodcyan- und der Blutlaugenabschwächer schwächen jedoch ausgesprochen subtraktiv ab, nur hat sich die Abschwächung auf die Mitteltöne ausgedehnt, was im vorliegenden Falle im wesentlichen auf Nachwirkung beruhte.

Figur 5.

Drei identische Stufenstreifen (wie Fig. 1 a).

1. Abgeschwächt in 200 ccm Wasser + 1 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200).
2. Abgeschwächt in 140 ccm Wasser + 2 g KCN + $\frac{1}{2}$ ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200). (Wirkung sehr schnell.)
3. Nicht abgeschwächte Kontrolle.

Der Versuch zeigt, daß der subtraktive Charakter der Abschwächung durch Jod und durch Jodcyan ungefähr gleich ist.

S. Becher u. M. Winterstein.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

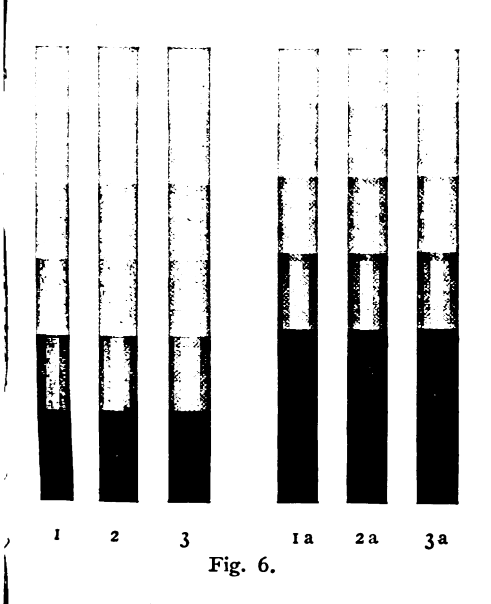


Fig. 6.

Figur 6.

Je drei gleiche Abzugstreifen („Ridax-Spezial“ „glänzend“, bezw. „glatt matt‘), wurden abgeschwächt in:

1 u. 1 a. 200 ccm H_2O + 1 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200). Dauer (1) $2^1/_2$ Min. bezw. (1 a) $1^1/_2$ Min.

2 u. 2 a. 200 ccm H_2O + 2 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200). Dauer 2, bezw. 1 Min.

3 u. 3 a. 200 ccm H_2O + 4 ccm Jod-Jodkalilösung (1 : 2 : 200). Dauer 1, bezw. $^1/_2$ Min.

Die konz. Lösung greift die Tiefen des Bildes nicht schwächer, sondern eher stärker an als die verdünnte Lösung.

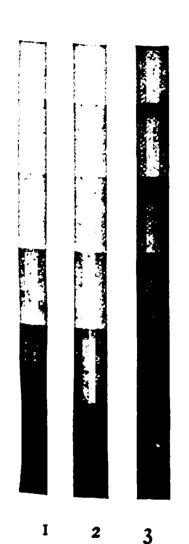


Fig. 7.

Figur 7.

Von den drei identischen Expositionsstufenstreifen (wie bei Fig. 1 a) wurde:

1. Abgeschwächt in 50 ccm 4% Thiocarbamidlösung + 1 ccm Jodtinktur (1 g J auf 100 ccm 95% Alkohol).
2. Abgeschwächt in 50 ccm 3% KCN-Lösung + 50 ccm 25% Thiosulfat (das die Abschwächung nicht beeinflußt).
3. Nicht abgeschwächter Kontrollstreifen.

Man erkennt, daß Jod-Thiocarbamid und KCN ungefähr gleich subtraktiv abschwächen. Bei 1 ist die Abschwächung am oberflächlichsten, doch wirkt auch der KCN-Abschwächer meist nicht weniger ausgesprochen subtraktiv. Der Unterschied in unserem Falle beruht wesentlich darauf, daß die Abschwächung in 2 etwas später unterbrochen wurde, bezw. nachwirkte.

S. Becher u. M. Winterstein.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



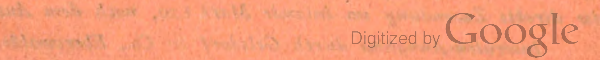
Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Bergstraße 5.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.



Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVII. Band. 1917. Heft 3 u. 4.

Beiträge zur Theorie und Praxis der Farbenstereoskopie.

Von

H. Lehmann †.[1])

(Mitteilungen aus den Ernemann-Werken, A.-G., Dresden).

(Mit 11 Fig. im Text).

Das stereoskopische Sammelbild kommt bekanntlich dadurch zustande, daß jedem Auge nur das zugehörige stereoskopische Teilbild sichtbar gemacht wird. Diesen Vorgang bezeichnet man mit M. von Rohr[2]) als stereoskopische Strahlenbegrenzung.

Seit der Entdeckung der Stereoskopie durch Ch. Wheatstone im Jahre 1833 sind sehr verschiedene Methoden der Strahlenbegrenzung angewandt worden. Es leuchtet ein, daß hierzu nicht nur die dioptrischen und katoptrischen Verfahren, also Linsen oder Prismen oder Spiegel oder Kombinationen derselben, verwendbar sind, sondern auch alle derartigen physikalischen Erscheinungen, mit denen man zwei Lichtstrahlen absonden kann, die hinsichtlich der Sichtbarkeit einander ausschließen, von denen also jeder nur auf das ihm zugehörige Auge einwirkt. Zu diesem Zweck geeignet ist also die Beugung, die Interferenz, die spektrale Zerlegung, die Polarisation, die Absorption usw. In vorliegender Abhandlung soll die Methode der Absorption durch Lichtfilter einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden, da sich gerade diese Methode auch für die stereoskopische Projektion als besonders geeignet erwiesen hat. Man bezeichnet das stereoskopische Verfahren der Strahlenbegrenzung durch Licht- oder Farbenfilter kurz als Farbenstereoskopie. Zunächst soll im Folgenden auf die geschichtliche Entwicklung der Farbenstereoskopie eingegangen werden.

Geschichtliches.

Bei der Farbenstereoskopie werden die beiden Teilbilder in Farben dargestellt, die einander ausschließen, und die Erzeugung des stereoskopischen Sammelbildes geschieht durch Betrachtung

[1]) Der hochverdiente Verfasser ist am 22. IX. nach längeren Leiden verstorben. Die angewandte Optik hat in ihm einen ihrer erfolgreichsten Vertreter verloren. K. S.

[2]) M. von Rohr, „Die binokularen Instrumente“, Berlin 1907, 196.

mittels einer Brille, welche Gläser in denselben verschiedenen Farben aufweist. Als derartige Farbenfilter sind verwendet worden gelbe und blaue, oder rote und blaue, oder rote und grüne Gläser. Das Zustandekommen des Sammelbildes wird unterstützt durch die physiologische Erscheinung, daß im allgemeinen bei Benutzung einer derartig verschieden gefärbten Brille die Mischfarbe gesehen wird, welche entsteht, wenn man z. B. additiv die beiden verschieden gefärbten Lichtstrahlen auf dem Projektionsschirm mischt, oder subjektiv mittels des Farbenkreisels. Diese Farbenmischversuche gehen schon bis auf das Jahr 1772 zurück, in dem zuerst Janin de Combe Blanche[1]) Versuche über binokulare Farbenmischung angestellt hat. Später sind von anderen diese Versuche wiederholt und ergänzt worden, aber die Resultate waren vielfach widersprechend, bis der deutsche Physiker, H. W. Dove[2]) im Jahre 1841 einwandfrei nachwies; daß tatsächlich unter geeigneten Bedingungen eine Mischfarbe gesehen wird. So fand Dove als Bedingung dafür, daß die Entstehung der Mischfarbe aus zwei verschiedenen, den Einzelaugen im Stereoskop dargebotenen Farben davon abhängt, „daß die Elongation der Schwingungen beider Farben nahe gleich oder nicht zu verschieden ist.“ Dann gelang es ihm, die äußersten Enden eines durch ein Flintprisma entworfenen Spektrums so durch geeignete optische Instrumente miteinander zu vereinigen, daß das Ergebnis eine Purpurfarbe wurde. Offenbar meint Dove mit der gleichen Elongation der Schwingungen der Farben deren gleiche Helligkeit. Diese Frage ist für die später zu gebende Theorie von besonderer Wichtigkeit.

Das Zustandekommen der binokularen Mischfarbe scheint aber nicht nur von den Versuchsanordnungen und Bedingungen, sondern vielfach auch von individuellen Eigenschaften des Beobachters abzuhängen. So ist z. B. H. v. Helmholtz[3]) die binokulare Farbenmischung in keiner Weise gelungen. Er verwandte für seine Versuche sowohl gesättigte Farben als auch weniger gesättigte, z. B. die Spektralfarben oder Polarisationsfarben. Letztere sind ja streng komplementär. Immer sah v. Helmholtz hierbei keine Mischfarbe

[1]) L. A. von Arnim, „Beobachtungen und scheinbare Verdoppelungen der Gegenstände für das Auge“. Gilb. Ann. 1793, **3**, 249.

[2]) H. W. Dove, „Über die Kombination der Eindrücke beider Ohren und beider Augen zu einem Eindruck“. Berl. Ber. 1841, 251. — H. W. Dove, „Über das Binokularsehen prismatischer Farben und eine neue stereoskopische Methode“. Pogg. Ann. 1850, **80**, 446.

[3]) H. v. Helmholtz, Handbuch der physiolgischen Optik, 3, Aufl. 1910, 3. Bd., S. 410—417.

bezw. kein Weiß, sondern ihm erschienen die Farben getrennt, und er konnte immer angeben, ohne ein Auge zu schließen, welche Farben da sind. Dabei hatte er dauernd die Empfindung des Farbenwechselns oder -Wettstreites, d. h. die einfachen Farben wechselten sich immer periodisch im Bewußtsein ab.

In einem Zusatz der 3. Auflage des Handbuches der physiologischen Optik von v. Helmholtz behauptet einer der Mitherausgeber, J. v. Kries[1]), daß auf Grund seiner und anderer Versuche die Möglichkeit der binokularen Farbenmischung ganz im allgemeinen unbedingt anerkannt werden muß, obwohl man sie nur unter ganz besonderen Umständen erzielen könne. Er benutzte nämlich bei der Untersuchung der binokularen Farbenmischung als farbige Betrachtungsobjekte gleiche Münzen oder auch gleiche Briefmarken, die verschiedene Farben aufweisen, und betrachtet je 2 solcher gleicher, aber verschiedenfarbiger Objekte stereoskopisch. Auf diese Weise gelingt es mit Leichtigkeit, die binokulare Mischfarbe zu erzielen.

Hier hat die Forschung über die binokulare Farbenmischung bereits stark der Farbenstereoskopie vorgearbeitet, denn dieser Versuch von J. v. Kries besagt, daß man anstelle der Münzen und Briefmarken natürlich auch stereoskopische Photographien setzen kann, die mit bestimmten Farben angefärbt sind.

Eine Theorie seiner Versuche ist von J. v. Kries übrigens nicht gegeben worden. Eine Erklärung dieses wichtigen Ergebnisses ist wohl am besten dadurch gegeben, daß man die psychologische Einteilung der Farbenerscheinungen berücksichtigt. Nach Katz[2]) muß man Oberflächenfarben und Flächenfarben annehmen (aber nicht im physikalischen Sinne gesprochen). Die Oberflächenfarben erscheinen uns auf den Flächen der betrachteten Körper der Außenwelt, sie sind bestimmt lokalisiert, während die Flächenfarben das ganze Gesichtsfeld gleichmäßig erfüllen und nicht bestimmt lokalisiert sind. Flächenfarben haben wir z. B. bei Betrachtung einer gleichmäßig gefärbten ebenen Fläche, ohne jede Konturen und jedes Muster, oder bei Hindurchsehen durch ein gefärbtes Glas nach der gleichmäßig beleuchteten Himmelsfläche und dergleichen. Es geht hieraus hervor, daß nach den Untersuchungen von J. v. Kries die binokulare Farbenmischung bei der Wahrnehmung von Oberflächenfarben am deutlichsten und sichersten zustandekommt.

---

[1]) H. v. Helmholtz, l. c.

[2]) Aug. Messer. Psychologie, Stuttgart und Berlin 1914, S. 79.

Diese Untersuchungen über binokulare Farbenmischung nun bilden die Grundlage für eine Anzahl Methoden der Farbenstereoskopie. Zunächst ist hier zu erwähnen die Methode von W. Rollmann[1]), der die stereoskopischen Zeichnungen mit blauer und gelber Kreide auf weißem Grunde entwarf, derart, daß die Zeichnungen sich teilweise decken, mit Ausnahme der infolge der Parallaxe verschiedenen Teile. Diese Zeichnungen wurden dann mit einer Brille mit einem roten und einem blauen Glas betrachtet, wodurch das stereoskopische Sammelbild erzielt wurde. Das Resultat war ein Körper mit schwarzen Konturen auf einem Hintergrund, dessen Farben durch die Janinsche Mischfarbe der beiden Absorptionsgläser gegeben war. Durch Vertauschung der Gläser in der Brille wurde die bekannte Umwandelung des Reliefs hervorgebracht.

Das im Jahre 1858 von J. Ch. D'Almeida veröffentlichte stereoskopische Verfahren diente hauptsächlich für stereoskopische Projektionsvorführung[2].) Er benutzte verschieden gefärbte Halbbilder, an denen die Lichter in den Farben der Brillengläser erscheinen, die je vor ein Auge des Beobachters gehalten werden. Die Schatten kommen dadurch zustande, daß der Untergrund überhaupt kein Licht erhält.

Es ist dies also gerade eine Durchlässigkeitsmethode im Gegensatz zur Absorptionsmethode W. Rollmanns und grundverschieden von dieser. — Es ist wiederholt behauptet worden[3]), daß die resultierende Helligkeit der beiden Methoden zugunsten der Rollmannschen ausfiele, das ist aber ein Irrtum, wie einfache Überlegung zeigt.

Das Verfahren nach W. Rollmann ist später verschiedentlich aufgegriffen worden, z. B. von Ducos Duhauron[4]), der im Jahre 1891 ein französisches Patent auf ein stereoskopisches Druckverfahren nahm. Es hatte die Herstellung von solchen Stereogrammen zum Ziel, daß sie zur Hervorrufung des Raumbildes nur eines geringen Instrumentes bedurften. Das Verfahren bestand darin, daß die beiden Bilder in zwei verschiedenen Farben auf weißes Papier gedruckt

---

[1]) W. Rollmann, „Zwei neue stereoskopische Methoden". Pogg. Ann. 1853, **90**, 186.

[2]) J. Ch. D'Almeida, Nouvel appareil stéréoscopique. Comptes-Rendues 1858. **47**, 61.

[3]) Z. B. von F. Paul Liesegang, Handbuch der praktischen Kinematographie, 3. Auflage, Düsseldorf 1912, S. 431. Auch von R. Neuhauss, Lehrbuch der Projektion, Halle 1901, S. 98.

[4]) Ducos Duhauron, Estempes, photographies et tableaux stéréoscopiques produisant leur effet en plein jour san l'aide du stéréoscope. Französ. Patent Nr. 216465.

und durch eine Brille mit Gläsern entgegengesetzter Farben betrachtet werden. Derartige stereoskopische Drucke hat man mit dem Namen Anaglyphen bezeichnet. Solche Anaglyphen sind eine zeitlang auch in Deutschland in den 90er Jahren sehr gebräuchlich gewesen.

M. Petzold[1]) verbesserte das Anaglyphenverfahren und verwandte es für stereoskopische Projektion, indem er die Teilbilder auf photographischen Wege in den komplementären Farben (wobei das eine seitenvertauscht sein muß) nach dem Chromgelatineverfahren herstellte und Schicht gegen Schicht aufeinanderlegte. Es genügte nunmehr zur Projektion eine einzige Laterne.

Eine weitere Vervollkommnung der Anaglyphen gelang Dr. E. König[2]) von den Höchster Farbwerken, der mit Hilfe des von ihm erfundenen Pinatypieverfahrens die farbigen Teilbilder auf einer einzigen Gelatineschicht erzeugen konnte, während M. Petzold noch zwei solcher Schichten benötigte. Auch waren die Farben von Dr. E. König besonders sorgfältig ausgewählt, es waren rote und grüne Farbstoffe, die (wahrscheinlich mit dem Farbenkreisel geprüft) einander verhältnismäßig gut komplementär waren.

Wenn auch die beiden letzten Verfahren die Verwendung nur einer Projektionslaterne gestatten, so sind sie doch für die allgemeine Verwendung reichlich umständlich, denn es sind eine Anzahl Zwischendiapositive und sogenannte Chromgelatinedruckplatten herzustellen, was bei dem rein optischen Verfahren D'Almeidas alles fortfällt. Hier hat man von dem Stereonegativ nur ein einziges Projektionsdiapositiv herzustellen, ja man braucht dasselbe gar nicht einmal zu zerschneiden (wenn man geeignete Projektionslaternen dazu verwendet, vergleiche den letzten Abschnitt dieser Abhandlung), da ja das Vertauschen der Teilbilder für das Auge durch Umwechseln der Projektionsfilter oder Umdrehen der Brille geschehen kann. Es wird in der vorliegenden Abhandlung nur von diesem Verfahren die Rede sein.

Sehr eingehend hat sich E. Hering[3]) mit der stereoskopischen Projektion beschäftigt. Auch er kommt zu dem Resultat, daß die

[1]) M. Petzold, Photographische Rundschau 1897, Heft 3 und 1900, Heft 7.

[2]) Dr. E. König, Die Farbenphotographie. Union-Verlag Berlin, 3. Auflage, oder: Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M., Die Pinatypie, 8. Auflage (D. R. P. Nr. 176693), Die Herstellung von Anaglyphen mittels der Pinatypie, S. 42.

[3]) Ewald Hering, Über die Herstellung stereoskopischer Wandbilder mittels des Projektionsapparates. Pflügers Arch. für die gesamte Physiologie, Band 87, S. 229 ff., 1901.



Projektionsmethode nach D'Almeida die praktischere, namentlich für Lehrzwecke, ist.

Seine Resultate sind für die Technik der Farbenstereoskopie von Interesse, wenn man auch nicht jedem seiner Ergebnisse voll zustimmen kann. So meint er z. B., daß die Forderung, daß das eine farbige Glas das vom anderen durchlassene Licht vollständig unsichtbar machen soll, praktisch nicht erfüllbar sei, da sonst die Gläser zu dick und zu dunkel sein müßten. Diese Forderung läßt sich aber heute streng erfüllen, freilich nicht mit gefärbten Glasflüssen.

Man kann mit ihm nicht darin übereinstimmen, daß der Rest des anderen Teilbildes bei dem Zustandekommen des stereoskopischen Effektes wesentlich störe, ich habe im Gegenteil die Störung immer sehr unangenehm empfunden, namentlich bei den neuen, sehr hellen Zweifarbenfiltern, falls die Absorptionsgrenzen nicht richtig gewählt waren.

Dagegen kann man seiner Beobachtung bezüglich des Wettstreites der Farben wohl zustimmen: „Der Wettstreit der Farben macht sich an dem stereoskopischen Bild durchaus nicht störend bemerkbar, die meisten bemerken ihn überhaupt nicht. Jedes Auge adaptiert sich sehr bald für die bezügliche Farbe, wodurch der Wettstreit, falls er sich anfangs zeigte, wieder beseitigt wird."

Schließlich ist noch ein interessanter Versuch O. Wieners[1]) zu erwähnen, der zwar nicht zu praktischen Resultaten bisher geführt hat, der aber mit der untengegebenen Theorie in gewisser Beziehung steht. Wiener geht von der Forderung aus, daß die stereoskopische Projektion auch naturfarbige Stereoskopbilder zu betrachten gestatte, was mit den bisher beschriebenen bekannten Methoden nicht möglich ist. Es kann an dieser Stelle nicht der Gedankengang Wieners eingehend beschrieben werden, nur soviel möge bemerkt werden, daß er die beiden Teilfarben aus sog. „Weiß höherer Ordnung" bestehen läßt und zwar sollen sich die beiden Weiß spektral einander ausschließen. Wiener erzeugte dieses Weiß höherer Ordnung mittels zweier gleicher Gipsblättchen dadurch, daß die Nikols für beide Augen den Winkel von 90° bilden. Er erwähnt auch noch eine andere Möglichkeit, derartige komplementäre Weiß zu erzeugen, nämlich mittels geeigneter Gitter- oder Schlitz-

[1]) Otto Wiener, Über die Möglichkeit einer stereoskopischen Projektion ohne Ablenkungsprismen mit weißen Teilbildern. Pflügers Arch. für die gesamte Physiologie, Band 136, S. 564, 1910.



blenden, die man in der Brennebene eines Spektralapparates anbringt, und deren Kanten dem Spalt parallel laufen. Das gesamte übrigbleibende Spektrum wird hierbei durch Prismen und Linsen wieder vereinigt. Wiener sagt jedoch selbst, daß die Umständlichkeit dieser Anordnungen mit der Wichtigkeit ihres Zweckes in keinem günstigen Verhältnis stehen dürfte.

Theoretisches.

Die im folgenden gegebene Theorie der Komplementärfilter gilt sowohl für die Absorptionsmethode W. Rollmanns, als auch für die Durchlässigkeitsmethode J. Ch. D'Almeidas (vgl. S. 52). Während anfangs nur mit vorhandenen farbigen Gläsern gearbeitet wurde, hat man später auch mittels organischer Farbstoffe angefärbte transparente Schichten, wie z. B. Gelatine usw. verwendet, wohl auch Flüssigkeitsfilter. Über die Richtlinien der Auswahl der farbigen Scheiben ist nicht viel bekannt geworden, man wählte ungefähr komplementäre Farben, die einander spektral ausschlossen. Später haben Dove (vgl. S. 50) und andere noch die Bedingung hinzugefügt, daß die beiden gewählten Farben außerdem noch für beide Augen möglichst gleich hell sein sollen. Im Vorliegenden sollen nur die Bedingungen formuliert werden, unter denen derartige Komplementärfilter die günstigsten Resultate ergeben.

Zunächst hat man einen sehr wichtigen Punkt bisher nicht berücksichtigt, nämlich die Frage nach dem größten Nutzeffekt einer Komplementärfilterkombination. In den meisten Fällen nämlich lassen die bisher angewandten Filter nur ein verhältnismäßig schmales Gebiet des Spektrums hindurch, es tritt also ein unnötiger Lichtverlust bei ihnen auf. Demnach lautet die erste Bedingung für die stereoskopischen Komplementärfilter:

1. Die Durchlässigkeit beider Filter soll sich zu dem Gesamtspektrum ergänzen. (Dementsprechend ergänzt sich die Absorption beider Filter zu einer totalen, d. h. beide Filter aufeinandergelegt ergeben Dunkelheit für das Auge).

Nächst der Bedingung nach dem größten Nutzeffekt kommt die Frage nach der gleichen Helligkeit beider Filter in Betracht. Dementsprechend lautet die zweite Bedingung:

2. Die Helligkeit des durchgelassenen Lichts der beiden Komplementärfilter soll für beide Augen gleich sein.

Wie oben bereits erwähnt, ist diese Forderung schon früher z. B. von Dove gestellt worden, aber ein Verfahren zur Realisierung der



Bedingung ist nicht bekannt geworden. Erst die Vereinigung der beiden Bedingungen 1 und 2 ergibt das richtige und brauchbare eindeutige Filterpaar. Auf die physiologischen Eigenschaften eines solchen Filterpaares soll in dem übernächsten Abschnitt eingegangen werden.

Die Aufgabe läuft darauf hinaus, die Stelle bezw. die Wellenlänge zu ermitteln, bei welcher das Spektrum in zwei gleichhelle Teile zerlegt wird.

Die Aufgabe kann sowohl experimentell als auch rechnerisch gelöst werden. In der vorliegenden Abhandlung soll das letztere Verfahren angewandt werden. Immerhin würde eine experimentelle Nachprüfung, die übrigens sehr schwierig sein wird, von Wert sein. Zunächst ist zu berücksichtigen, daß das Resultat von der benutzten Lichtquelle abhängig ist, d. h. von der Temperatur derselben. Ferner ist es ausreichend für das praktische Ergebnis, daß man sich auf die Untersuchung der schwarzen Temperatur beschränkt.

Man kann nun nach dem Vorgang von Liebenthal[1]), sowie von Marcello Pirani und Hildegard Miething[2]) aus der Strahlungsenergie und der Augenempfindlichkeit die Wirksamkeitskurve für die verschiedenen Lichtquellen berechnen und braucht sodann nur die wirksame Fläche zu halbieren, z. B. mittels eines Planimeters.

Die auf das Auge auftreffende Strahlungsenergie von der Wellenlänge λ eines schwarzen Körpers ist nach Wien-Planck:

$$E_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5 (e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T}} - 1)} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Hierin bedeutet

T = die absolute Temperatur des schwarzen Körpers.

$c = 3{,}5 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{Watt}{ccm^2 \cdot sec.}$

$c_2 = 1{,}44.$

Ist bei derselben Wellenlänge die Augenempfindlichkeit A_λ, so ist die Helligkeit bestimmt durch das Produkt

$$h_T = c \cdot E_\lambda \cdot A_\lambda,$$

worin c ein Proportionalitätsfaktor ist, der sich auf das Einheitsmaß der Helligkeit bezieht.

---

[1]) Liebenthal, Praktische Photometrie, Braunschweig 1907, S. 69.

[2]) Marcello Pirani und Hildegard Miething, Strahlungsenergie, Temperatur und Helligkeit des schwarzen Körpers. Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellsch. **17**, 219, 1915.

Demnach ist die Helligkeit eines Körpers in dem Wellenlängenbereich von $\lambda = 400\ \mu\mu$ bis $\lambda = 700\ \mu\mu$:

$$H_T = c \cdot \int_{\lambda 400}^{\lambda 700} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Wir betrachten aber bei der Stereoskopie nicht die Lichtquelle, sondern die beleuchteten Bilder oder den beleuchteten Projektionsschirm. Es ist also noch ein von der Wellenlänge abhängiger Reflexionsfaktor R_λ einzufügen. Demnach lautet für das vorliegende Problem der Ausdruck für die Helligkeit des Bildes:

$$H_T = c \cdot \int_{\lambda 400}^{\lambda 700} E_\lambda \cdot R_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Da man es hier in der Hauptsache mit schwarz-weiß zu tun hat, so kann man den Faktor R_λ konstant setzen und der Ausdruck für die Helligkeit nimmt wieder die Form 2 an, wobei c natürlich einen anderen Wert annimmt.

Es möge das Problem verallgemeinert werden, indem das Spektrum in $2\,n$ Teile zerlegt wird. Die unbekannten Absorptionsgrenzen mögen mit x_1, x_2 usw. bezeichnet werden. Dann lautet die Bedingung hierfür:

$$c \cdot \int_{\lambda 400}^{\lambda 700} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda = c \cdot \int_{\lambda 400}^{\lambda_{x_1}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda + c \int_{\lambda_{x_1}}^{\lambda_{x_2}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda + \ldots + c \int_{\lambda_{x_{2n-1}}}^{\lambda_{x_{2n}} = 700} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda \quad (4)$$

Hierin bedeutet n die Reihe der natürlichen Zahlen:

$$n = 1, 2, 3, \ldots\ldots$$

Als weitere der obigen Bedingung 2 entsprechende Beziehung bezüglich der gleichen Helligkeit der einzelnen Spektralabschnitte gilt:

$$c \cdot \int_{\lambda 400}^{\lambda_{x_1}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda = c \cdot \int_{\lambda_{x_1}}^{\lambda_{x_2}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda = \ldots c \cdot \int_{\lambda_{x_{2n-1}}}^{\lambda_{x_{2n}} = 700} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda = \frac{c}{2n} \cdot \int_{\lambda 400}^{\lambda 700} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda \ldots (5)$$

Der Fall $n = 1$ soll zuletzt betrachtet werden.

Die übrigen Fälle für $n = 2, 3$ usw. sind so aufzufassen, daß jede Hälfte des Spektrums wieder in gleiche Teile unterteilt wird.

Die Gruppierung der einzelnen, durch geeignete Absorptionsfilter herausgeschnittene Spektrahlbezirke geschieht dann derart,

daß immer die mit ungeraden bezw. geraden Zahlen bezeichneten Abschnitte zusammengenommen ein Filter bilden, wie z. B. aus Fig. 1 zu ersehen ist, worin die Abschnitte 1, 3, 5 das eine Filter bilden und die Abschnitte 2, 4, 6 das andere. Praktisch wird natürlich der Anzahl der verwendbaren Filter durch die nicht genügend scharf verlaufende Absorptionsgrenze der Farbstoffe ein Ziel gesetzt. Aber schon bei einer Dreiteilung jeder Spektralhäfte dürfte die von O. Wiener (vgl. S. 54) gestellte Forderung nach dem „Weiß höherer

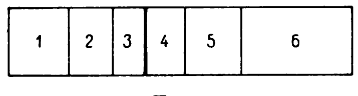


Fig. 1.

Ordnung“ erfüllt werden, wie vorläufige Versuche gezeigt haben. Die Einzelfilter werden hierbei nach Art der bekannten Farbenraster für die Farbenphotographie aus einzelnen Rasterelementen zusammengesetzt, von denen jedes den entsprechenden Spektralbezirk durchläßt, wie es in Fig. 2 dargestellt ist. Hier entsprechen die Rasterelemente für das linke Auge den Spektralabschnitten 1, 3, 5 in Fig. 1 und für das rechte Auge den Abschnitten 2, 4, 6. Ob die Rasterelemente regelmäßig oder unregelmäßig verteilt sind, spielt

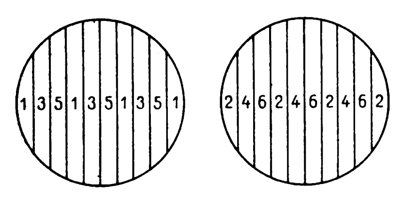


Fig. 2.

theoretisch keine Rolle. Bei zu großer Feinheit der Elemente tritt natürlich Beugung ein und das Bild ist völlig verschleiert, da sich die Spektra der einzelnen Lichtpunkte übereinanderlagern. Sind die Elemente zu grob, dann treten bei der Betrachtung durch eine solche Brille größere Farbenflecke auf, da die Teilung des Lichtstrahles ja nicht an der richtigen Stelle des Augensystems erfolgt. Man umgeht die Schwierigkeit der Auswahl der richtigen Rastergröße dadurch, daß man die beiden, das komplementäre Weiß enthaltenden Rasterfilter vor den Objektiven eines Doppelfernrohrs anbringt. Hierbei werden die Rasterebenen in der Augenpupille

abgebildet, wobei das Raster ein ziemlich grobes sein kann. Es leuchtet ein, daß mit einem derartigen Komplementärfilter auch farbige Stereoskopien in der richtigen Weise betrachtet werden können. Das ganze Verfahren ist ein erheblich einfacheres, als wie das von O. Wiener (vgl. S. 54) vorgeschlagene mittels Polarisationsfarben.

O. Wiener führt aus[1]), daß es genüge, wenn jedes Weiß aus mindestens zwei Farben bestehe, wenn man sich auf die Forderung beschränkt, daß die Teilbilder weiß sein sollen. Wenn aber auch die Möglichkeit der Wiedergabe von Farben gefordert würde, so müßte jedes Weiß aus mindestens drei Farben bestehen. Wie nun meine Versuche zeigten, läßt sich eine Farbenwiedergabe in ausreichender Weise auch sogar schon für die einfachen Komplementärfilter (also für den Fall $n = 1$) erzielen. Es soll später noch hierauf zurückgekommen werden.

Setzt man nun $n = 1$, so vereinfachen sich die obigen Bedingungsgleichungen 4 und 5 folgendermaßen:

$$c \cdot \int_{\lambda_{400}}^{\lambda_{700}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda = c \cdot \int_{\lambda_{400}}^{\lambda_x} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda + c \int_{\lambda_x}^{\lambda_{700}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda \quad . \quad . \quad (4a)$$

$$c \cdot \int_{\lambda_{400}}^{\lambda_x} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda = c \cdot \int_{\lambda_x}^{\lambda_{700}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda = \frac{c}{2} \cdot \int_{\lambda_{400}}^{\lambda_{700}} E_\lambda \cdot A_\lambda \cdot d\lambda \quad . \quad . \quad (5a)$$

Die Unbekannte wird hier durch einen Grenzwert gebildet, analytisch lassen sich aber die Gleichungen nicht lösen, da die Augenempfindlichkeit A_λ bisher noch nicht als analytischer Ausdruck dargestellt wurde. Es mußte daher für jede in Betracht kommende Lichtquelle die Strahlungsenergie E_λ berechnet und mit der Augenempfindlichkeit A_λ multipliziert werden, um die Wirksamkeitskurve zu erhalten.

In der Fig. 3 ist die von Marcello Pirani und Hildegard Mithieng[2]) benutzte relative Empfindlichkeitskurve dargestellt, welcher die neuesten und sorgfältigsten Messungen von Ives und anderen zugrunde liegen.

[1]) O. Wiener, l. c.

[2]) Marcello Pirani, l. c.

Die Fig. 4, 5 und 6 bezeichnen den Verlauf der Strahlungsenergie im sichtbaren Spektralgebiet, und zwar für die schwarzen Temperaturen 5800⁰, 4100⁰ und 1690⁰ C. abs. entsprechend der Verwendung von Sonnen-, Bogen- oder Glühlampenlicht (letzteres einer schwach beanspruchten Kohlenfadenlampe). Man sieht hier

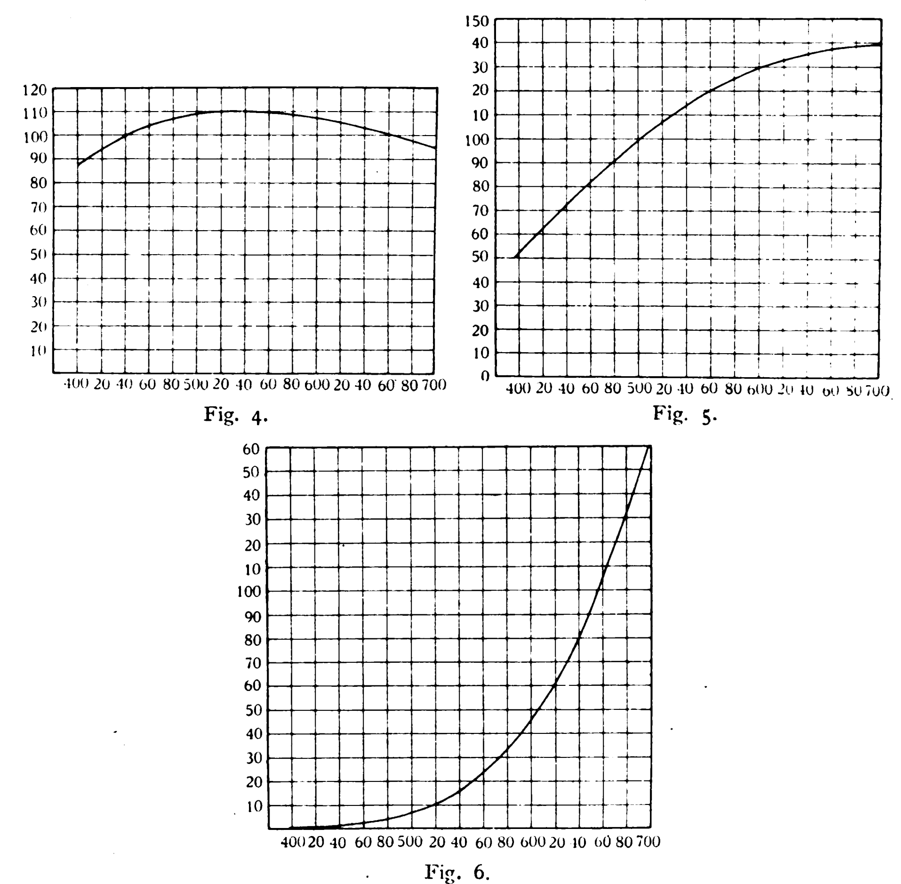


Fig. 4.

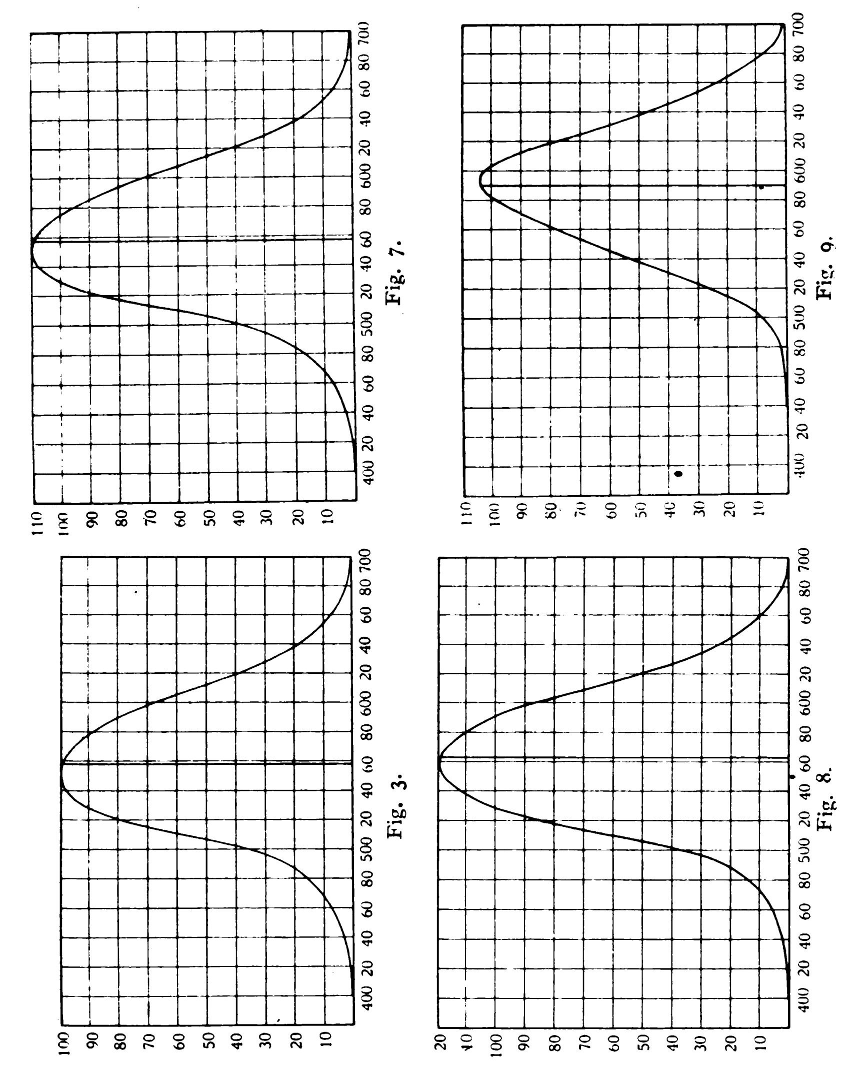
Fig. 5.

Fig. 6.

sehr deutlich, wie das Energiemaximum mit zunehmender Temperatur immer weiter nach dem blauen Ende des Spektrums rückt.

Die Fig. 7, 8 und 9 zeigen die aus $E_\lambda A_\lambda$ durch Multiplikation berechnete Wirksamkeitskurve, in willkürlichem Maßstab gezeichnet. Man sieht hierin sehr deutlich, in welcher Weise der Verlauf der relativen Augenempfindlichkeit (Fig. 3) beeinflußt wird. Durch die hohen Temperaturen am wenigsten und am meisten durch die tiefen Temperaturen. Es scheint das ein Zeichen für die Anpassung des Auges an die Lichtquellen hoher Temperatur, also das Sonnenlicht, zu sein.

Um nun die Unbekannte zu finden, bei welcher die wirksame Fläche halbiert wird, wurde der Flächeninhalt bei den Figg. 7, 8 und 9 mit Hilfe eines Coradischen Kompensationsplanimeters[1]) bestimmt und der Wert halbiert. Dann wurde zunächst schätzungs-



weise die Fläche durch eine Ordinate in zwei Teile geteilt und diese Ordinate durch Interpolation solange verschoben, bis die Messung zwei genau gleiche Hälften ergab. Die erzielte Genauigkeit

[1]) Dieses stellte mir Herr Geheimrat Pattenhausen, Direktor des Geodätischen Inst. der Techn. Hochschule zu Dresden, in liebenswürdiger Weise zur Verfügung.

betrug hierbei $\pm$ 0,5 $\mu\mu$, eine Genauigkeit, welche für den vorliegenden Zweck bei weitem ausreicht.

Schließlich sind in der Fig. 10 die Mitten der wirksamen Flächen für die verschiedenen Temperaturen aufgetragen, und zwar für die oben berechneten wirksamen Flächen sowie für eine dazwischenliegende von Marcello Pirani und Hildegard Miething l. c. dargestellte wirksame Fläche für die Temperatur 1940° abs. Es wurde hierbei mit dem Planimeter einfach die in den Abhandlungen reproduzierte Kurve ausgemessen und die Mitte wie oben bestimmt. Die Genannten haben übrigens auch für die Temperatur 1690° die wirksame Fläche in ihrer Abhandlung wiedergegeben. Diese wurde ebenfalls mit dem Planimeter ausgemessen und als Mitte genau derselbe Wert 590 $\mu\mu$ gefunden, wie er aus meinen Rechnungen folgt. Trotz der verschiedenen Maßstäbe hat die Kontrolle also eine vollkommene Übereinstimmung ergeben. Demnach kann unbedenklich der in der Abhandlung in der Reproduktion gemessene Wert für die wirksame Fläche für 1940° benutzt werden.

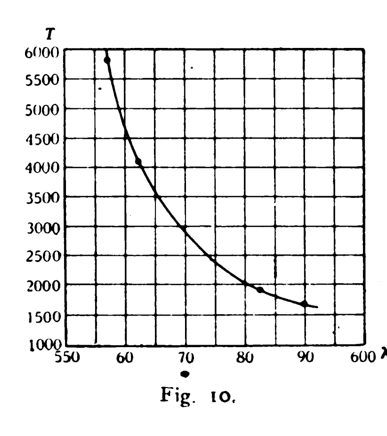


Fig. 10.

Durch die vier Punkte nun:

T	λ
5800°	557,3
4700°	562,3
1940°	582,5
1690°	590

läßt sich eine glatte Kurve ziehen (Fig. 10). Aus dieser kann für jede beliebige Lichtquelle die Mitte der wirksamen Fläche abgelesen werden, falls es sich darum handeln sollte, für stark verschiedene Lichtquellen Komplementärfilter nach obigen Bedingungen herzustellen. Für die höheren Temperaturen, wie Bogenlicht und Sonne, sind die Werte sehr nahe gleich, größere Differenzen treten erst bei sehr roten Lichtquellen auf.

Ausführungsform der Zweifarbenfilter. Zweifarbenfilter, welche die Forderungen der gegebenen Theorie streng erfüllen, lassen sich nur mit Hilfe der spektralen Zerlegung und Wiedervereinigung realisieren. Durch geeignete Abblendung der Spektral-

bezirke erhält man völlig scharf begrenzte und lückenlos aneinanderstoßende spektrale Abschnitte. Das Verfahren ist aber für die Praxis viel zu umständlich und soll deshalb hier nicht behandelt werden.

Weit einfacher und zweckmäßiger ist die Benutzung von Absorptionsfiltern. Wenn hierbei auch die Begrenzung der Spektralabschnitte nicht sehr scharf ist, so lassen sich doch unter den vielen färbenden Stoffen einige finden, welche dem praktischen Bedarf völlig genügen, z. B. kann man, falls man die einfach herzustellenden Flüssigkeitsfilter in planparalellen Trögen herstellen will, sich der wohlbekannten kaltgesättigten Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumbichromat mit Schwefelsäure bedienen. Die Kupfersulfatlösung verwendet man in etwa 15 mm Dicke und die Kaliumbichromatlösung in etwa 10 mm Dicke. Durch Veränderung der Schichtdicke kann man die Filter leicht der entsprechenden Lichtquelle anpassen. Mit Hilfe eines kleinen Spektroskopes lassen sich die Absorptionsgrenzen leicht bestimmen. Will man die Filter für die Projektionsbogenlampe einrichten, so verwendet man als Lichtquelle zur Untersuchung der Filter das Funkenspektrum des Zinnes, welches bei 563 $\mu\mu$ eine starke grüngelbe Linie aufweist. Legt man nun beide Filter aufeinander, so muß diese Linie wenigstens nahezu verschwinden.

Nach der Theorie müssen sich die beiden Farben völlig ausschließen, d. h. die Filter müssen, aufeinandergelegt, kein Licht mehr durchlassen. Diese Forderung braucht aber für die praktische Verwendung nicht streng erfüllt zu werden. Ein gelbliches oder rötliches dunkles Grau wirkt durchaus nicht mehr störend.

Die Farben der neuen Komplementärfilter sind nun nicht mehr beliebig rot und grün, wie sie namentlich im letzten Jahrzehnt gebräuchlich waren, sondern sie zeigen ein helles Rot und ein sehr helles Blau, welche beide auf die Augen mit gleicher Helligkeit einwirken.

Die beschriebenen Flüssigkeitsfilter lassen sich z. B. als Projektionsfilter bei dem später zu beschreibenden Apparat mit Leichtigkeit verwenden. Für Betrachtungsbrillen dagegen sind sie etwas umständlich, namentlich wenn es sich darum handelt, eine größere Anzahl derselben im Auditorium zu verteilen. Für diesen Zweck wählt man dann lieber Trockenfilter, die aus mit geeigneten Anilinfarbstoffen angefärbten Gelatinefolien zwischen Glasplatten bestehen. Unter den vielen tausenden organischen Farbstoffen lassen sich eine ganze Reihe ausfindig machen, welche für den vorliegenden Zweck recht gute Dienste tun, ja man findet sogar leicht solche Farbstoffe,

welche oben erwähnte Flüssigkeitsfilter erheblich übertreffen, namentlich was die Schärfe ihrer Absorptionsgrenzen betrifft[1].

Die physiologische Wirkung der neuen komplementären Zweifarbenfilter. Die nach obiger Theorie hergestellten Zweifarbenfilter lassen sich mit Erfolg natürlich nur für normale Augen anwenden. Leider sind gerade in bezug auf Farbenwahrnehmung die Unterschiede aber außerordentlich groß und man kann annehmen, daß unter hundert Personen etwa der dritte Teil irgendeinen Grad der Farbenblindheit besitzt. Es gibt viele Übergangsstufen, z. B. auch derart, daß nur das eine Auge abweichend vom anderen die Farben wahrnimmt. So habe ich z. B. vor etwa 15 Jahren, als ich mich mit der Farbenphotographie zu beschäftigen begann, bei Beurteilung ganz feiner Farbennuancen davon überzeugen müssen, daß mein linkes Auge diese Nuancen eine Spur blauer sieht als das rechte. Freilich tritt diese Tatsache bei der Betrachtung einer Landschaft oder von körperlichen Gegenständen überhaupt nicht in die Erscheinung. Derartige geringe Mängel werden vermutlich sehr häufig auftreten, für die Beurteilung der Zweifarbenfilter bezw. der aus ihnen entstehenden binokularen Mischfarben sind sie aber nach meinen Erfahrungen zweifellos von Bedeutung. Denn die hier beschriebenen Zweifarbenfilter stellen bezüglich des Farbgleichgewichts einen für beide Augen sehr labilen Zustand dar. Es soll weiß empfunden werden und dieses schlägt natürlich bei Farbenstörungen des Auges leicht nach der einen oder anderen Seite um, so daß es nicht mehr weiß erscheint. Aber das hat an sich für den praktischen Erfolg des stereoskopischen Sehens keine wesentliche Bedeutung, da ja die einzelnen Farben wenig gesättigt sind. Auch die Rot- oder Grünblinden werden bei Anwendung der Komplementärfilter kaum eine Störung haben, d. h. sie werden ebenso den stereoskopischen Effekt wahrnehmen. Das wirklich normale Auge dagegen sieht mit einem der Theorie möglichst entsprechenden Komplementärfilter weiße Gegenstände auch rein weiß und ein Wettstreit der Farben tritt nach meiner Beobachtung überhaupt nicht oder wenigstens nach kurzer Zeit nicht mehr ein.

Was die Helligkeit der durch das Komplementärfilter wahrgenommenen Objekte betrifft, so ist diese ganz erheblich größer als wie bei der Benutzung von z. B. der bisherigen Rotgrünfilter. Wenn

[1]) Derartige komplementäre Zweifarbenfilter werden in einiger Zeit von den Ernemann-Werken, A.-G., Dresden geliefert werden können. (D. R. P. angemeldet.)

man darnach fragt, wieviel Licht die neue Stereobrille verschluckt, so ist die Antwort vom physikalischen Standpunkt aus sehr einfach. Das korrekte Komplementärfilter wird wenig mehr als die Hälfte des auffallenden Lichtes zurückhalten. Aber physiologisch ist die Beantwortung der Frage nicht so einfach, denn in der Tat macht es den Eindruck, als ob eine solche Stereobrille beim Hindurchsehen weniger als die Hälfte des Lichts absorbiert. Jedem Augenarzt ist eine Erscheinung bekannt, die man mit dem Ausdruck „konsensuelle Reaktion" bezeichnet. Letztere besteht darin, daß man das eine Auge plötzlich abblendet und das Verhalten der Pupille des anderen Auges beobachtet. Im normalen Falle erweitert sich diese plötzlich. Diese Erscheinung ist schon sehr lange bekannt[1]).

Wenn sich aber die Pupille eines optischen Systems erweitert, so dringt mehr Licht in dasselbe ein, demnach wird bei Abdecken des einen Auges die Helligkeitsempfindung automatisch nahezu konstant erhalten. Wie man sich leicht überzeugen kann, tritt die Reaktion ein, wenn man vor das eine Auge, während das andere geschlossen ist, ein Farbfilter bringt. Dann erweitert sich automatisch die Pupille und der Organismus hat das Bestreben, die Helligkeit möglichst wieder auf den status quo zurückzuführen. Will man also die Helligkeit beurteilen, unter der die Objekte bei der Betrachtung durch die neue Stereobrille erscheinen, so müßte man die eben beschriebene Erscheinung der konsensuellen Reaktion mit in Rechnung ziehen. Hierüber sind aber meines Wissens noch keine Messungen vorhanden.

Wie bereits oben erwähnt wurde, ist mit den neuen Zweifarbenfiltern auch die Stereoskopie in natürlichen Farben möglich, d. h. man kann anstatt gewöhnlicher Schwarz-weiß-Diapositive auch farbige Photographien, die nach einem der neuen Farbenrasterverfahren hergestellt sind, stereoskopisch betrachten, bezw. projizieren. Es ist bei Verwendung der neuen Filter ja die ganze Farbenskala von rot bis violett in der Gesichtswahrnehmung vorhanden, wenn auch nur für jedes Auge eine Hälfte des Spektrums. Von dieser Tatsache kann man sich leicht überzeugen, wenn man mittels einer neuen Zweifarbenbrille die Gegenstände betrachtet: sie erscheinen alle in

[1]) Charles Wheatstone, Beiträge zur Physiologie der Gesichtswahrnehmung. 1838. Übersetzung von M. v. Rohr in „Ostwalds Klassiker" Nr. 168, S. 18, Anmerkung: „Sobald wir in einen Spiegel blicken, können wir feststellen, daß sich die Augenpupille erweitert, wenn wir ein Auge schließen" (aus Lord Bacons Werke, Sylva Sylvarum, art. Vision).

natürlichen Farben, und Störungen in der Farbenwahrnehmung sind nicht zu bemerken. Dasselbe ist der Fall, wenn man eine gewöhnliche farbige Photographie mit einer solchen Brille betrachtet, und das Gleiche gilt, wenn man eine solche Photographie mit der Projektionsbogenlampe projiziert. Merkwürdigerweise tritt auch keine Störung auf, wenn man farbige Stereoaufnahmen nach dem Verfahren der Zweifarbenstereoskopie projiziert. Man sollte meinen, daß hier die sogenannte Erscheinung des „Glanzes" störend wirken würde, man hat aber im Gegenteil einen durchaus einheitlichen Eindruck des plastischen Bildes. Diese Tatsache wird wohl auf dieselbe Weise zu erklären sein, wie die, daß man z. B. bei der Stereoskopie, und auch schon beim bloßen binokularen Sehen die Verdoppelungen im Sehfeld von auf nicht korrespondierenden Netzhautstellen fallenden Objektpunkten nicht wahrnimmt. — Damit dürfte auch das Problem der Projektionsstereoskopie in natürlichen Farben in einfachster Weise gelöst sein.

Der Stereoprojektionsapparat. Das Bestreben, die Projektionsstereoskopie nach Möglichkeit zu vereinfachen, hat mich zur Konstruktion eines einfachen Zusatzteiles geführt, der mit Leichtigkeit an den meisten Projektionslaternen angebracht werden kann.

Um stereoskopische Bilder für die Betrachtung fertig zu machen, war es bisher nur möglich, das Stereonegativ entweder zu zerschneiden oder in einem besonders komplizierten Schieberahmen zu kopieren, damit die Vertauschung der Rechtslinksbilder vollzogen werden kann. Diese verhältnismäßig umständliche Arbeit ist für den Stereoprojektionsapparat durchaus nicht nötig, man kann vielmehr das Stereonegativ mit den beiden unvertauschten Teilbildern wie ein gewöhnliches Diapositiv auf eine Diapositivplatte kopieren. Die Vertauschung läßt sich ja dann in einfachster Weise durch die richtige Strahlenbegrenzung erreichen, indem man das dem Teilbild und Brillenglas entsprechende Filter vor das Projektionsobjektiv setzt.

In der Fig. 11 ist das Schema eines solchen Apparates angegeben. Von der Projektionsbogenlampe *a* gelangt das Licht auf die üblichen Kondensorlinsen *b* und *c*, zwischen denen eine Wasserkammer *d* angeordnet sein kann. Unmittelbar hinter der zweiten Kondensorlinse *c* befinden sich zwei keilförmige Glasplatten *g*, die mit ihrem Keilwinkel in der Mitte des Kondensors gegeneinanderstoßen. Der Winkel dieser Keilplatten ist so berechnet, daß jede das auf ihn fallende Lichtbündel durch das ihm zugeordnete Objektiv *e*

schickt. Die Objektive *e* sind mittels einer Rechtslinksschraube um einen kleinen Betrag verschiebbar, um die Mittelpunkte der Stereoteilbilder dem entsprechenden Schirmabstand anzupassen, oder auch um kleine Differenzen in der Objektiventfernung des Aufnahmeapparates auszugleichen. Unmittelbar hinter den Keilplatten befindet sich der übliche Bilderschieber mit dem Stereodiapositiv *f*. Die Keilplatte und das Doppelobjektiv können leicht gegen die gewöhnliche Einrichtung des Projektionsapparates ausgewechselt werden[1]). Der Apparat ist zunächst für Stereoaufnahmen vom Format 9×12

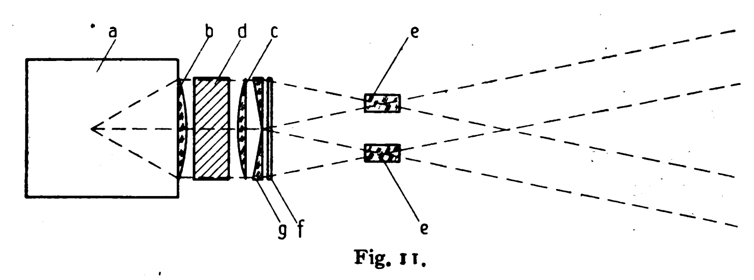


Fig. 11.

gedacht, er ist aber auch mit Leichtigkeit für größere Formate ausführbar. Dazu gehören natürlich Kondensorlinsen von größerem Durchmesser.

Hinter die Objektive *e* werden dann die Projektionstereofilter geschaltet.

Diese Anordnung hat gegenüber der bisher öfters gebräuchlichen, der Doppellampe, nicht nur den Vorteil der Einfachheit, sondern auch den der gleichen Helligkeit beider Teilbilder, ohne daß das Gesamtbild dunkler ist als wie bei Benutzung zweier Lampen. Denn hier werden die beiden Teilbilder auch übereinander projiziert und zwar mit gleicher Helligkeit, denn jeder Ausschnitt an der Kondensorlinse *c* hat gleiche Beleuchtungsstärke. Bei der neuen Anordnung ist also das Stereobild zunächst doppelt so hell, als wie das mit dem einfachen Apparat und einem Objektiv projizierte Bild, z. B. vom Format 9×12, gleiche Vergrößerung vorausgesetzt. Nun wird aber rein physikalisch-optisch die Helligkeit durch die Farbenfilter auf die Hälfte herabgedrückt, so daß man zunächst immer noch dieselbe Helligkeit hat, als wie die eines gewöhnlichen Diapositives, mit einem Objektiv projiziert. Dazu kommt aber noch die Erwägung betreffend der konsensuellen Reaktion, welche die Empfindung der Helligkeit noch etwas weiter vergrößert.

[1]) Derartige Projektionsapparate werden in einiger Zeit von den Ernemann-Werken, A.-G., Dresden, geliefert werden können (D. R. P. angemeldet).

In der Tat lassen sich mit einem derartigen Apparat unter Zuhilfenahme der neuen Filter außerordentlich helle stereoskopische Projektionen erzielen und man kann wohl sagen, daß der Eindruck derartiger Projektionsbilder in einem Auditorium außerordentlich schöner und natürlicher ist, als wie in einem bloßen Betrachtungsapparat, bei dem man von dem Eindruck des Papiers und des Glases bei der Betrachtung nicht loskommt. Wenn man nun noch die Regeln der Perspektive nicht all zu sehr verletzt, so hat man durch eine derartige Projektion in der Tat den Eindruck außerordentlich großer Natürlichkeit, denn bei der Projektion fällt der störende Einfluß der Akkommodation längst nicht so sehr in die Wagschale wie bei dem Betrachtungsapparat.

Leider ist die Stereoskopie in den letzten Jahrzehnten bei der Allgemeinheit außerordentlich wenig in Anwendung gekommen. Sollten meine Zeilen dazu beitragen, die Verbreitung der Stereoskopie, einer der schönsten und nützlichsten optischen Täuschungen, mehr zu fördern, so möge der Zweck dieser Arbeit erfüllt sein.

(Eingegangen am 25. Juni 1917.)

Neue Untersuchungen über den Einfluß von Gasen auf den lichtelektrischen Effekt der Metalle.

Von
Maria Ernst.

(Schluß.)

§ 7. Aufstellung einer neuen Hypothese über die durch elektrolytisch entwickelten Gase hervorgerufene Zunahme des lichtelektrischen Effektes.

Hr. Prof. G. C. Schmidt wies mich hin auf folgende neue Hypothese: Die Gase, welche in das Metall eindringen, werden dort von dem Metall gelöst und befinden sich in einem anderen Zustand, als die an der Oberfläche adsorbierten Gase. Diese Vorstellung möchte ich zunächst etwas schärfer fassen. Das gelöste Gasmolekül ist allseitig von Metallatomen umgeben; die Kraftlinien, welche von den letzteren ausgehen, enden auf der Oberfläche des Gasmoleküls und bedecken sie mehr oder weniger. Bei den adsorbierten Gasen dagegen verlaufen nur einige wenige Kraftlinien von den Gas-

molekülen zu dem Metall; die meisten gehen zu benachbarten Gasmolekülen. Die Figuren 2 und 3, in denen *G* die Gasmoleküle, *M* die Metallteilchen bedeuten, stellen diese Anschauung dar. Fällt nun das Licht auf das Metall, so wird es bei der Absorption das Molekül des letzteren erschüttern, und diese Erschütterung wird sich auf das mit dem Metallmolekül innig verbundene Gasteilchen übertragen. Ist die Erschütterung stark genug, so wird ein Elektron abgeschleudert werden. Nun kann man hierbei zwei Fälle unterscheiden: 1. Das Elektron haftet mit geringerer Kraft an dem

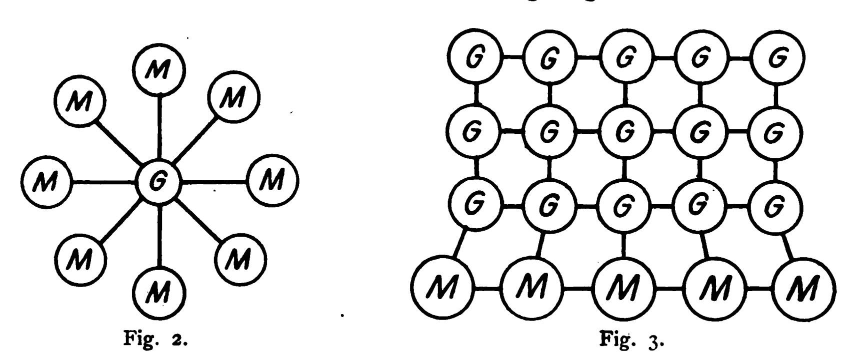


Fig. 2. Fig. 3.

Metall, als am Gas, und 2. das Elektron ist weniger fest mit dem Gasatom verbunden als mit dem Metallatom. Im ersten Fall wird es vom Metall ausgehen und im zweiten von dem Gasteilchen.*) Da nun alle Beobachtungen zeigen, daß der lichtelektrische Effekt bei Platin, Palladium, Eisen, Gold und Silber mit Zunahme der Gasbeladung ansteigt, so schließe ich, daß die lichtelektrischen Elektronen ausschließlich oder wenigstens zum größten Teil von den gelösten Gasatomen bzw. Gasmolekülen herstammen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den adsorbierten Gasen. Hier wird die durch das Licht hervorgerufene Erschütterung des Metalls sich auf sehr viele Gasmoleküle übertragen; letztere werden infolgedessen nur sehr wenig gelockert und sind daher nicht imstande, Elektronen abzuschleudern. Indem sie Elektronen abfangen, setzen sie im Gegenteil den lichtelektrischen Effekt herab.

Aus dieser Hypothese läßt sich eine Reihe von Folgerungen ziehen. Zunächst ergibt sich aus der Annahme, daß das Elektron

*) Auf die noch nicht völlig geklärte Frage, ob ganz gasfreie Metalle einen lichtelektrischen Effekt zeigen oder nicht, gehe ich nicht ein.

aus dem Gase stammt, daß bei allen Metallen, welche Gase lösen, unabhängig von ihrer stofflichen Natur eine Erhöhung des lichtelektrischen Effektes durch die okkludierten Gase hervorgerufen werden muß. Dies wird durch die früher beschriebenen Versuche mit Platin, Palladium, Eisen, Gold und Silber bestätigt.

Weiter folgt, daß mit Zunahme der Menge der gelösten Gase der lichtelektrische Effekt sich steigern muß. Auch dieses Ergebnis steht mit allen Beobachtungsreihen von Frl. Eichler und mir im besten Einklang.

Auf weitere Folgerungen gehe ich in den nächsten Paragraphen ein.

§ 8. Nachweis, daß adsorbierte Gase den lichtelektrischen Effekt nicht erhöhen.

Die eben aufgestellte Hypothese geht von der Grundlage aus, daß das durch das Licht frei gemachte Elektron nur von dem gelösten Gasteilchen abgeschleudert wird und daß die Erschütterungen, die das Licht hervorruft, sich nicht in so starkem Maße auf das adsorbierte Gas übertragen, daß auch letzteres ein Elektron emittieren kann. Hieraus folgt, daß, während gelöste Gase die lichtelektrische Empfindlichkeit erhöhen, adsorbierte Gase indifferent sein oder sie erniedrigen müssen. Bereits Frl. Eichler hat eine mit Platin erhaltene Beobachtungsreihe mitgeteilt (vgl. Tabelle 12 ihrer Arbeit), welche als Bestätigung dieses Satzes dienen kann. Um die Versuche zu erweitern, habe ich, da die Erscheinung unabhängig vom Metall sein muß, ähnliche Versuche mit Palladium angestellt: Nachdem der lichtelektrische Effekt konstant geworden war, wurde Luft an die Oberfläche des belichteten Palladiumbleches gebracht und allmählich wieder fortgepumpt. Bei dem ersten derartigen Versuch wurde das Blech unmittelbar vor der Beobachtung ausgeglüht und seine Oberfläche abgeschmirgelt. Es verhielt sich ebenso, wie das von Frl. Eichler untersuchte Platin. Darauf habe ich mit demselben Palladiumblech die Beobachtungsreihe wiederholt, jedoch ohne es von neuem an der Oberfläche gereinigt zu haben. Es stieg jetzt die lichtelektrische Empfindlichkeit anfangs allmählich an, um endlich konstant zu werden. Wurde nun Luft in die Photozelle eingelassen, so war ein Abfall zu beobachten; während des Auspumpens jedoch ging der lichtelektrische Effekt auf seinen früheren

Wert zurück. Da alle Versuche das gleiche Ergebnis geliefert haben, wie auch die von Frl. Eichler angestellten, so teile ich keine Reihen mit.

Es geht aus ihnen mit Sicherheit hervor, daß, wenn ein Blech konstante lichtelektrische Werte zeigt und man dann Luft an die Oberfläche bringt, der Effekt wegen des größeren Druckes in der Zelle abnimmt. Sobald aber der ursprüngliche Druck wieder erreicht wird, ist der lichtelektrische Effekt derselbe, wie vorher. Adsorbierte Gase vermögen also den lichtelektrischen Effekt nicht zu steigern.

§ 9. Erholung eines mit Gasen beladenen Metalls in der Dunkelheit.

Nach der oben aufgestellten Hypothese soll das Elektron aus dem erschütterten Gasteilchen stammen. Selbstverständlich werden hierbei besonders wirksam sein die an der Oberfläche des Metalls oder in der Nähe derselben liegenden Gasmoleküle, da das Licht nicht tief eindringt. Infolge der Erschütterung ist es aber leicht möglich, daß das Gasmolekül sich aus der Anziehungssphäre des Metalls entfernt; es entweicht, und da hierdurch die Zahl der Gasmoleküle abnimmt, so wird der lichtelektrische Effekt kleiner. Die Verarmung an Gasteilchen wird besonders groß an der Oberfläche sein. Schneiden wir jetzt das Licht ab, so ist zu erwarten, daß aus dem Reservoir im Innern wieder Gas an die Oberfläche tritt, wodurch die lichtelektrische Empfindlichkeit erhöht wird. Nach der Theorie muß diese Erscheinung je nach der Diffusionsgeschwindigkeit des Gases mehr oder weniger ausgeprägt bei allen Metallen, die Gase lösen, auftreten.

Um dies zu prüfen, habe ich die folgenden Versuche gemacht: Ein Platinblech wurde bis zu dem konstanten Wert des lichtelektrischen Effektes belichtet; darauf wurde aus Schwefelsäure Wasserstoff bzw. Sauerstoff an der Unterseite entwickelt, wodurch die Empfindlichkeit zunahm. Nach Unterbrechung der Elektrolyse ging die Stärke des lichtelektrischen Stromes allmählich herunter, entsprechend der obigen Vorstellung, weil die Menge des gelösten Gases geringer wurde. Jetzt wurde für kurze Zeit verdunkelt. Als darauf die Belichtung wieder einsetzte, zeigte sich, wie die Theorie voraussehen ließ, eine starke Zunahme des lichtelektrischen Effektes.

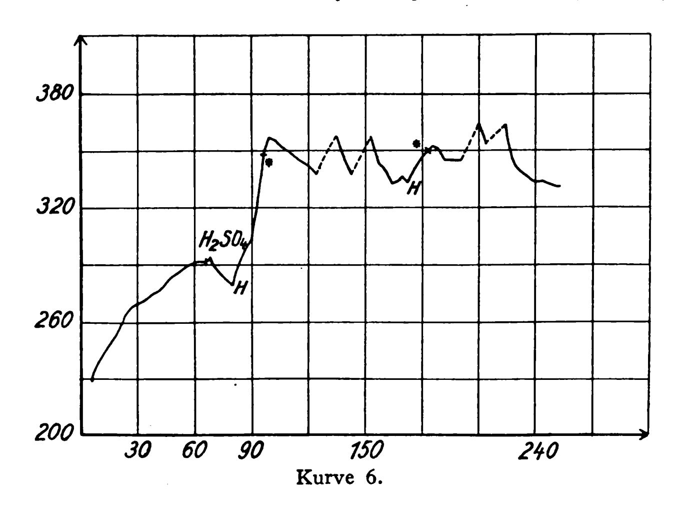
Die Resultate meiner Beobachtungsreihen sind aus den Tabellen und Kurven 6 und 7 ersichtlich.



Tabelle 6.

Platinblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	A	Bemerkungen
6	229	Luft
10	241	
14	246	
18	252	
22	260	
26	268	
30	270	
34	272	
38	275	
42	278	
46	282	
50	285	
54	288	
58	291	
62	291	
66	291	
68	294	H_2SO_4
72	288	
76	283	
80	282	
83	290	H
86	297	
90	303	
94	327	
97	349	
99	357	Unterbrechung der Gasentwicklung
102	356	
105	353	
108	350	
112	347	
116	344	
120	342	
124	338	
135	358	10 Minuten verdunkelt
138	348	
142	338	
153	358	10 Minuten verdunkelt
156	345	
160	340	
164	333	
167	334	
170	337	
173	333	
176	341	H
179	345	
182	350	
185	353	Unterbrechung der Gasentwicklung
188	351	
192	345	
196	345	
199	345	
210	364	10 Minuten verdunkelt
213	354	
224	363	10 Minuten verdunkelt
228	344	
232	339	
236	337	
240	334	
244	334	
248	332	
252	331	



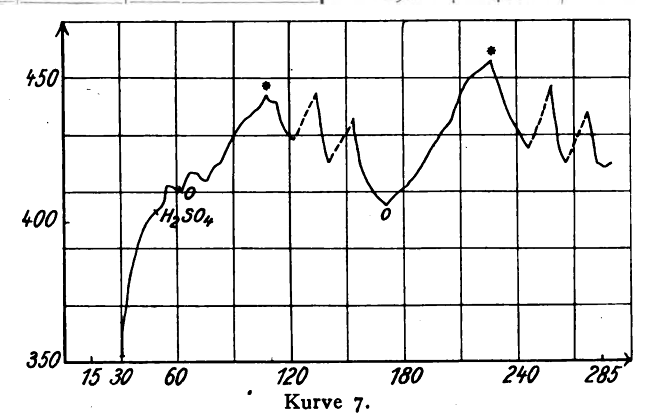
Kurve 6.

In den beigegebenen Kurvenzeichnungen sollen die punktierten Linien den Verlauf der Erscheinung während der Dunkelheit darstellen.

Tabelle 7.

Platinblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	*A*	Bemerkungen
30	352	Luft
34	375	
38	388	
42	396	
46	401	
50	403	
52	405	H_2SO_4
55	412	
58	412	
62	411	
65	413	O
68	417	
72	417	
76	414	
79	419	
82	420	
85	424	
88	428	
92	431	
96	435	
100	437	
104	439	
108	444	
111	442	Unterbrechung der Gasentwicklung
114	441	
118	434	
122	429	
134	445	10 Minuten verdunkelt
138	429	
142	420	
154	436	10 Minuten verdunkelt
158	419	
162	412	
166	409	
170	406	
174	408	O
178	411	
182	413	
186	416	
190	419	
194	424	
198	429	
202	432	
206	436	
210	444	
214	449	
218	451	
222	453	
226	456	
230	448	Unterbrechung der Gasentwicklung
234	441	
238	434	
242	430	
246	425	
258	447	10 Minuten verdunkelt
262	424	
266	420	
278	438	10 Minuten verdunkelt
282	420	
286	419	
290	420	



Kurve 7.

Die folgenden Versuche habe ich vorgenommen, um festzustellen, wie schnell die „Erholung“ vonstatten geht. Zu diesem Zweck wurde die lichtelektrische Empfindlichkeit des gasbeladenen Metalls gemessen, nachdem 1 Minute, darauf nacheinander 3, 5 und 10 Minuten lang das Licht abgesperrt gewesen war. Man sieht deutlich aus der Tabelle 8, daß, wie zu erwarten ist, eine gewisse Zeit erforderlich ist, damit das Gas aus dem Innern des Metalls an die Oberfläche diffundiert.

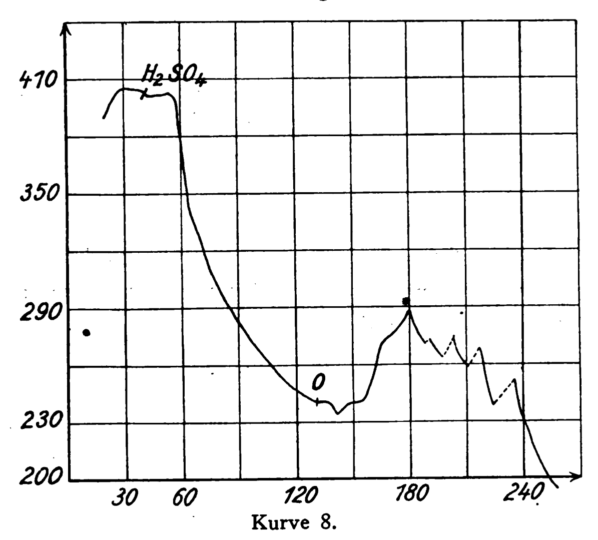
Tabelle 8.

Platinblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	*A*	Bemerkungen	*T*	*A*	Bemerkungen
20	390	Luft	140	234	
24	399		144	237	
28	406		148	240	
32	406		152	240	
36	405		156	242	
40	404		160	255	
42	402	H_2SO_4	164	267	
46	402		168	275	
50	402		172	277	
52	403		176	280	
56	400		180	288	
63	356		182	281	Unterbrechung der Gasentwicklung
66	337		185	275	
70	327		188	271	
74	313		191	272	1 Minute verdunkelt
78	305		194	269	
82	295		198	265	
86	288		203	275	3 Minuten verdunkelt
90	281		206	265	
94	276		210	260	
98	270		217	268	5 Minuten verdunkelt
102	267		220	250	
106	260		224	238	
110	256		236	251	10 Minuten verdunkelt
114	252		240	229	
118	248		244	218	
122	245		248	209	
126	242		252	199	
130	240		256	196	
132	241	O			
135	241				
138	238				

Versuche mit Wasserstoff ergaben das gleiche Resultat.

Wird während der Elektrolyse das Licht abgesperrt, so setzt sich in der Dunkelheit der Anstieg des lichtelektrischen Effektes



Kurve 8.

in erhöhtem Maße fort, was sich nach der Theorie auch erwarten läßt. Ein Beispiel gibt Tabelle 9.

Tabelle 9.

Platinblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	*A*	Bemerkungen	*T*	*A*	Bemerkungen
64	158	Luft	144	95	
68	121		148	100	
72	115				
76	111		160	117	10 Minuten verdunkelt
80	105		164	119	
84	99		168	118	
88	94		172	120	
92	90		176	117	
96	86				
100	82	H_2SO_4	188	139	10 Minuten verdunkelt
104	79		192	132	
108	79		196	130	
112	77		200	123	
			204	123	
116	76	H	208	122	
120	75		212	119	
124	77		216	118	
128	81		220	119	
132	82		224	119	
136	85		228	129	
140	89		232	133	

Nach der Theorie müssen alle Metalle in gleicher Weise den Erholungseffekt während der Dunkelheit zeigen. Zur Prüfung dienten analoge Versuche, die ich mit Gold- und Eisenblech gemacht habe. Tatsächlich ließ sich hier dieselbe Erscheinung beobachten, wie bei Platin; allerdings war sie weniger stark ausgeprägt. Da diese Beobachtungsreihen nichts Neues ergeben, so teile ich nur eine einzige mit, die ich mit Gold erhalten habe.

Tabelle 10.

Goldblech; 0,05 mm stark, auf −8 Volt geladen.

T	*A*	Bemerkungen
20	164	Luft
24	166	
28	182	
32	181	
36	181	
40	180	
44	177	
48	175	
52	170	
56	167	
60	164	
64	159	
68	156	
72	151	
76	150	
80	146	
84	144	
88	144	H_2SO_4
92	143	
96	143	
99	141	
101	137	
104	137	
108	136	
112	136	
114	133	
118	131	
121	124	
126	121	
130	121	
134	121	
138	118	
142	118	
146	117	
149	118	O
152	117	
154	115	
157	111	
160	108	
163	104	
166	104	
169	106	
172	111	
175	113	
178	114	
182	114	
184	109	Unterbrechung der Gasentwicklung
187	104	
195	104	6 Minuten verdunkelt
198	103	
201	103	
204	102	
208	103	
211	106	O
214	108	
217	108	
220	108	
223	107	
226	103	Unterbrechung der Gasentwicklung
233	105	5 Minuten verdunkelt
236	101	
239	101	
242	101	
244	101	O
247	101	
250	102	
253	100	
256	99	
259	98	
262	97	

Tabelle 10 (Fortsetzung).

T	*A*	Bemerkungen	*T*	*A*	Bemerkungen
265	92	Unterbrechung der Gasentwicklung	302	92	
268	90		830	95	5 Minuten verdunkelt
271	91		311	92	
274	89		314	91	
277	89				
280	93	O	317	88	Unterbrechung der Gasentwicklung
284	95				
287	95				
290	95		323	89	5 Minuten verdunkelt
294	94		326	85	
298	93		329	85	

§ 10. Schluß.

Die vorstehend mitgeteilten Versuche stützen die Theorie auf das beste. Auch von E. Gehrke und L. Janicki[11]) ist die Annahme gemacht worden, daß die schnellsten aus dem Metall ausgelösten Photoelektronen nicht aus dem Metallatom, sondern aus dem im Metall okkludierten Wasserstoff stammen.

Noch schärfer wird sich die oben dargelegte Theorie prüfen lassen durch Messung des photoelektrischen Aufladepotentials bei Metallen, die weniger oder mehr Gase enthalten. Hierüber sollen neue Versuche angestellt werden.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Bestätigung des von Frl. Eichler gefundenen Satzes: Elektrolytische Wasserstoff- und Sauerstoffentwickelung an der Unterseite eines dünnen Metallbleches steigert die lichtelektrische Empfindlichkeit auf der anderen Seite; wird die Elektrolyse unterbrochen, so fällt die Empfindlichkeit wieder ab.

2. Die von mir anfangs erhaltenen Kurven zerfallen, wie bei Frl. Eichler, in drei Teile: a) Die Ermüdungserscheinungen, b) einen kleinen Abfall bei dem Hineingießen des Elektrolyten in den an der Unterseite des Bleches angebrachten Trog, c) starke Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit bei der Entwickelung von Wasserstoff und Sauerstoff auf der dem Licht nicht zugekehrten Seite des Bleches.

3. Es wird nachgewiesen, daß der zweite Teil der Kurve auf einen kleinen Fehler in der Versuchsanordnung zurückzuführen ist; wird dieser beseitigt, so verläuft die Kurve regelmäßig.

4. Die Steigerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit durch die Gase rührt nicht her von ihrer elektrischen Ladung.

5. Der lichtelektrische Effekt nimmt um so mehr zu, je größer die bei der Gasentwickelung benutzte Stromdichte ist.

6. Der Gaseinfluß zeigt sich in gleicher Weise an Platin-, Gold- und Silberblechen und ist daher unabhängig von der durch die Gase hervorgerufenen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle.

7. Die durch die Gase bewirkte Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit wird nicht dadurch hervorgerufen, daß die Gase durch die Metalle hindurchdringen und dabei die Elektronen mitreißen.

8. Es wird eine neue Theorie dargelegt, nach welcher das Elektron nicht aus dem Metall, sondern aus dem gelösten Gas stammt. Eine Reihe von Folgerungen wird aus der aufgestellten Hypothese gezogen; da diese durch die Erfahrung gut bestätigt werden, so stützen sie die Theorie auf das beste.

9. Adsorbierte Gase vermögen die lichtelektrische Empfindlichkeit nicht zu steigern.

10. Das Licht vermindert die Empfindlichkeit von Metallen, die elektrolytisch mit Gasen beladen sind; sie nimmt von neuem zu, wenn für kurze Zeit verdunkelt wird.

Literatur.

1) H. Eichler, Dissertation Münster 1916 und Zeitschr. f. wiss. Phot. **16.** 10 u. 60. 1916.

2) J. S. Townsend, Phil. Mag. **45.** 125. 1898. Proc. Cambr. Phil. Soc. **9.** 244 u. 345. 1897.

3) K. Bädeker, Ber. d. Akad. Leipzig **55.** 198. 1903.

4) W. Wilson, Dissertation, Leipzig 1906 und Ann. d. Phys. **23.** 107. 1907.

5) G. Scivessy, Ann. d. Phys. **23.** 963. 1907.

6) S. Kimura, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **20.** 203. 1893/94.

7) E. Bichat u. R. Blondlot, C. R. **107.** 29. 1888. Beibl. **13.** 38. 1889.

8) W. Hallwachs, Die Lichtelektrizität. Handbuch der Radiologie, Bd. IIIb. Leipzig 1916. S. 279.

9) W. Hallwachs, Wied. Ann. **40.** 343. 1890.

10) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **38.** 511. 1889.

11) E. Gehrke u. L. Janicki, Ann. d. Phys. **47.** 679. 1915.



Hrn. Prof. Dr. Gerhard C. Schmidt, dem ich die Anregung zu der vorstehenden Arbeit verdanke und unter dessen Leitung ich sie angefertigt habe, möchte ich für sein Interesse sowie für die unermüdliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Münster i. Westf. Physikalisches Institut.

Das Bogenspektrum des Tantals nach J. A.

Von

Hedwig Josewski (Cöln).

Einleitung.

Die ersten Bestimmungen der Wellenlänge von Spektrallinien wurden von Young und Fraunhofer ausgeführt. Fraunhofer legte für die Folgezeit die *D*-Linie als Normale fest. Da aber die Hilfsmittel, die Young und Fraunhofer bei ihren Messungen zur Verfügung standen, noch unzureichend waren, sind ihre Messungen ziemlich unzuverlässig. Mit weit vollkommeneren Hilfsmitteln arbeitete Angström. Seine Resultate waren so glänzend, daß sie lange Zeit die Grundlage für spektrale Untersuchungen bildeten. Indessen war der Maßstab, den Angström benutzt hatte, falsch, was er selbst schon vermutet hatte und von seinem Mitarbeiter Thalén später nachgewiesen wurde.

Ein wesentlicher Fortschritt auf dem Gebiete der Spektroskopie wurde durch Rowland erzielt, dem es gelang, Gitter herzustellen, bei welchen bis zu 800 Linien per Millimeter nebeneinander gezogen werden. In anderer Hinsicht hat Rowland die Gitter vervollkommnet, indem er die Teilung nicht auf einer ebenen, sondern auf einer sphärisch gekrümmten Spiegelmetallplatte auf einem Hohlspiegel anbrachte. Infolge der Wirkung des Hohlspiegels wird die Linse vor dem Gitter überflüssig. Mit einem solchen Konkavgitter bestimmte Rowland ein System von Normalen, das teils dem Sonnen-, teils dem Bogenspektrum des Eisens entnommen wurde. Das System beruhte auf der absoluten Wellenlängebestimmung der einen Komponente der gelben Natriumlinie. Durch spätere genauere Messungen nach einer anderen Interferenzmethode stellte es sich heraus, daß in den Rowlandschen Normalen von rot bis ultraviolett Schwankungen vorkommen, die bis zu 0,02 A.-E. nach beiden Seiten gehen. Da nun verschiedene Forscher verschiedene der Rowlandschen Normalen ihren Messungen zugrunde gelegt hatten,

mußten sich größere Differenzen zwischen mehreren Messungen eines Spektrums zeigen. Diese Unterschiede betrugen häufig mehrere Hundertstel einer Angströmeinheit. Zur sicheren Charakterisierung einer gemessenen Spektrallinie müssen aber mindestens die Hundertstel einer Angströmeinheit genau sein. Sollen aber bei der Messung die Hundertstel richtig sein, so müssen die zur Messung benutzten Normalen auf wenige Tausendstel stimmen.

Daher stellte die internationale Vereinigung für Sonnenforschung die Forderung nach einem neuen System von Normalen II. Ordnung, die bis auf wenige Tausendstel A.-E. richtig seien. Sollte diese Forderung erfüllt sein, so waren die Spektrallinien zuerst in bezug auf ihre Unveränderlichkeit zu untersuchen. Versuche, die Pfund am Interferometer ausführte, zeigten, daß sich die gleiche Wellenlänge ergab, ob man das Spektrum im Bogen oder Funken, im Vakuum oder bei Atmosphärendruck, von Salzen oder Metallen erzeugte. Das gleiche bestätigten Versuche von Fabry. Bei dem neuen System sollte von dem wahren Wert der roten Cadmiumlinie ausgegangen werden. An diese, die Normale I. Ordnung, sollen in Abständen von etwa 50 A.-E. einzelne Linien des Eisenbogenspektrums, die Normalen II. Ordnung, angeschlossen werden. Die Bestimmung wurde mittels der Interferenzmethode von Fabry, Buisson, Eversheim und Pfund ausgeführt. Zwischen den Werten der einzelnen Beobachter zeigte sich eine gute Übereinstimmung.

Eine volle Bestätigung der Normalen II. Ordnung ergab sich aus den Messungen mit Plangitter von St. John und Ware, die teils auf dem Mount Wilson, teils in Pasadena gemacht wurden. Sie umfassen die Strecke von λ 6494—5975 und λ 5658—5371. Als wichtigstes Resultat ergab sich die volle Bestätigung der Normalen II. Ordnung und die Beobachtung, daß bei einer Genauigkeit von wenigen Tausendsteln A.-E., die verhältnismäßig geringe Höhendifferenz zwischen Mount Wilson und Pasadena in Betracht kommt. Man findet bei Reduktion der einen Messungsreihe auf den Druck für den die andere gilt, eine gute Übereinstimmung. Zum Ausgleich ihrer Beobachtungen auf Mount Wilson und in Pasadena zogen St. John und Ware die Beobachtungen von Gale und Adams heran. Die beiden letzteren haben nach ihrer Messung der Druckverschiebung die Eisenlinien in Gruppen geteilt. Gruppe a und b zeigen etwa 0,0036—0,009 pro Atmosphäre; d zeigt größere Druckverschiebung, etwa 0,031. St. John und Ware trennen von der

Gruppe d einige Linien ab und nennen sie sub d, ihre Verschiebung beträgt etwa 0,016. Außerdem bilden sie eine Gruppe, deren Glieder sich nach violett verschieben.

Goos fand durch Versuche, die er bei gleichem äußeren Druck, dem Atmosphärendruck, im offenen Bogen ausführte, daß die Wellenlänge abhängt von der Länge des Bogens, der Stromstärke und von der Stelle des Bogens, der man das Licht entnimmt. Es seien hier einige Zahlen aus einer Tabelle von Kayser, verglichen mit Goos, angeführt:

	Goos Bogen 3 mm	Kayser Bogen 8—10 mm	Goos Bogen 10 mm
e	5410,878	0,902	0,915
e	5415,170	5,184	5,203
e	5424,033	4,050	4,066
a	5434,526	4,527	4,529
a	5497,522	7,521	7,518

Die Linien der Gruppe a zeigen hier stets denselben Wert, während die Differenz der Linien der Gruppe e bis zu 0,03 A.-E. geht. Goos hat die stark veränderlichen Linien weiter untersucht und kam zu dem Resultat, die Linien der Gruppe a haben an allen Stellen des Bogens gleiche Breite, wogegen die der Gruppe e von 0,14—0,33 A.-E. variiert. Außerdem variiert in Gruppe e die Breite mit der Stromstärke, und bei Annäherung an den negativen Pol zeigen alle Linien eine Verbreiterung.

Auf dem Kongreß der internationalen Union in Bonn, im Sommer 1913, wurden die Linien der Gruppe e aus der Reihe der Normalen ausgeschlossen; außerdem wurden folgende äußere Bedingungen für die Erzeugung des Eisenbogenspektrums festgesetzt: Die Bogenlänge soll 6 mm betragen, und nur der mittlere Teil des Bogens soll zur Erzeugung des Spektrums benutzt werden; die Spannung sei 220 Volt; die Stromstärke für Wellenlängen über 4000 A.-E. 6 Amp., für solche darunter 4 Amp.; der positive Pol soll über dem negativen sein. — In der vorliegenden Arbeit wurden im wesentlichen die vom Kongreß festgesetzten Bedingungen hergestellt.

Eigene Untersuchungen.

Die Aufnahmen wurden an dem großen Rowlandschen Konkavgitter des Bonner Physikalischen Instituts gemacht. Dies Gitter besitzt einen Krümmungsradius von ungefähr 634 cm und 787 Linien

pro Millimeter, im ganzen 110000 Linien. Die Dispersion des Gitters ist sehr groß. Bei Aufnahmen in der II. Ordnung entspricht einem Millimeter ungefähr eine A.-E. Die Substanz Tantalkaliumfluorid erhielt ich aus der chemischen Fabrik Merck in Darmstadt.

Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe, die in horizontaler und vertikaler Richtung verschiebbar war. Die untere Elektrode, die positive, bestand gewöhnlich aus ausgebohrter Kohle. Die Höhlung wurde mit der Substanz gefüllt. Die Kohlestäbe (5 mm Durchbohrung) bezog ich von Konrad in Nürnberg. In der Gegend der Kohle- und Cyanbanden verwandte ich Kupferelektroden.

Die Belichtungszeit betrug bis λ 4700 ungefähr $2^1/_2$ Stunde, von λ 4700—5400 4 Stunden und von λ 5400—7000 6—7 Stunden.

Der größte Teil des Spektrums wurde in der II. Ordnung photographiert. Nur im langwelligen Teil oberhalb λ 5500 und im Ultravioletten unterhalb λ 2700 mußte ich die I. Ordnung anwenden. Lagerten sich an einer Stelle mehrere Ordnungen übereinander, so wurde durch Benutzung einer Glaslinse oder einer Kaliumbichromatlösung in parallelwandigem Gefäß die schädliche Ordnung absorbiert.

Zu den Aufnahmen verwandte ich Schleußners Gelatineemulsionsplatten, im grünen Teil des Spektrums orthochromatische Platten, im roten Teil sensibilisierte ich die Platten selbst, wobei folgendes Rezept verwandt wurde.

4 ccm Dizyanin (1 : 1000 Alkohol),
50 ,, Alkohol,
6 ,, Ammoniak,
50 ,, destilliertes Wasser.

In dieser Lösung wurden die Platten 5 Minuten gebadet, dann in reinem Alkohol gut abgespült und am Ventilator $^1/_2$ Stunde getrocknet. Die Platten wurden sofort verwandt, da sie sich dann am empfindlichsten erwiesen.

Messungen.

Die Messungen wurden an der von Kayser angegebenen und von Wolz konstruierten Teilmaschine des Physikalischen Instituts ausgeführt. Die scharfen Linien stellte ich mit dem Mikroskop genau auf das Fadenkreuz ein, während ich die breiten Linien möglichst auf das Maximum der Schwärzung einstellte. Jede Messung bestand aus 4 Einstellungen. Für einzelne Linien genügten 2 Messungen;

viele Linien jedoch bedurften öfterer Messungen. Zwischen den Platten fand sich eine gute Übereinstimmung, die sich auch daraus konstatieren ließ, daß einige Linien III. Ordnung, die bei einer Aufnahme erhalten wurden, mit den in der II. Ordnung ermittelten Werten übereinstimmten. Im violetten und blauen Teile des Spektrums glaube ich eine Genauigkeit von 0,003, im grünen Teile 0,005 A.-E. erhalten zu haben. Die Messungen wurden auf verschiedenen Platten gemacht, es sei hier ein Beispiel angeführt:

3666,903	3666,903
62,357	62,353
61,725	61,726
57,506	57,504
53,517	53,519
53,401	53,402

Im grünen und roten Teile des Spektrums wurde die Genauigkeit wegen der unschärferen Linien etwas geringer. Als Beispiel möge dienen:

5115,834	5115,840
36,472	36,476
41,626	41,630
43,706	43,706
53,431	53,426
56,435	56,445
63,658	63,663

Folgende Verunreinigungen wurden gemessen:

Kupfer:

4275,136
4022,668
3861,750
3720,770
3684,673
3641,670
3602,045
3599,139
3527,494
3382,906
3381,429
3349,294
3317,231
3231,182
3194,108

Kalzium:

6439,055
6122,240
5598,470
5588,750
3968,474
3933,673

Natrium:

6154,478
5895,930
5889,956

Nickel:

3602,281
3483,780
3461,664
3380,580
3391,050
3315,677
3232,948
3225,034

Mangan:

3683,479
3361,222

Eisen:

4592,655
3843,265

Molybdän:

3864,114

Titan:

3388,830
3349,416

Blei:

2802,013
2614,206

Zinn:

3262,352
3175,045

Magnesium:

2852,137

Silicium:

2881,602

Aluminium:

3944,020

Kobalt:

3405,127

Die Bestimmung der Intensität erfolgte so, daß die stärkste Linie die Intensität 10 erhielt, die schwächste die Intensität 1.

Abkürzungen:
u = unscharf.
su = sehr unscharf.

Das Spektrum des Tantals ist bis jetzt noch wenig untersucht worden. Ältere Messungen sind in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. VI, zu finden.

Im Jahre 1914 ist von Paulson eine Arbeit erschienen, die sich in ihrem II. Teil mit den Gesetzmäßigkeiten II. Art, das heißt mit den Schwingungsdifferenzen einzelner Linienpaare und Linienkomplexe beschäftigt. In den Spektren von 40 Elementen findet Paulson konstante Schwingungsdifferenzen. Für Tantal stellt er 3 Paare mit konstanter Schwingungszahl auf:

	Wellenlänge:	Schwingungszahl:	Schwingungsdifferenz:
I.	6361,09 6389,66	15720,65 15650,29	70,36
	3311,26 3318,98	30199,98 30129,73	70,25
II.	6309,82 6516,33	15848,31 15346,06	502,25
	4574,50 4682,04	21860,31 21358,21	502,10
III.	6356,44 6575,08	15732,08 15209,95	523,16
	6450,56 6675,83	15502,53 14979,41	523,12

Nach meinen Messungen stellen sich die Paare folgendermaßen dar:

	Wellenlänge:	Schwingungszahl:	Schwingungsdifferenz:
I.	6360,785 6389,400	15721,341 15650,921	70,420
	3311,148 3318,855	30201,005 30130,873	70,132
II.	6309,532 6516,100	15849,036 15346,603	502,433
	4574,329 4681,892	21861,129 21358,886	502,243
III.	6356,135 6574,778	15732,831 15209,639	523,192
	6450,356 6675,505	15503,020 14980,140	522,980

Für I schwanken die Differenzen zwischen 70,420 und 70,132. Nehme ich an, daß bei mir ein Fehler von ± 0,005 A.-E. vorkommen könnte, so entspricht dem in der Differenz der Schwingungszahlen für I 0,024, für II etwa 0,045, für III 0,024.

Diese Überlegungen zeigen, daß es nicht als wahrscheinlich anzunehmen ist, daß I, II, III Paare mit konstanter Schwingungsdifferenz bilden.

Tabellen.

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
7148,90	1 †	—		6527,29	1	—	
7025,40	1	—		16,40	10	6516,100	5
07,33	1	7006,892	1	14,68	10	14,356	5
05,47	1	—		05,79	4	05,402	1 u
6966,46	2	6966,162	2	02,77	3	—	
51,55	1	—		6495,20	1	—	
28,83	2	28,538	2	86,30	1	—	
27,69	2	27,362	2	85,60	15	6485,340	8
02,38	2	02,062	2	80,20	1 †	—	
6877,77	1	—		73,12	1 †	—	
75,57	3	6875,230	2	60,11	3	—	
66,55	3	66,190	2	59,31	1	—	
13,60	4	13,206	2	56,02	2	—	
10,76	1	—		50,59	10	50,356	2 u
6789,30	1	—		46,10	3	—	
74,76	1	—		44,85	3	—	
74,55	1	—		44,6	1 † br	—	
74,37	1	—		37,60	1	—	
72,01	2	—		34,80	1	—	
55,15	1	—		31,02	8	30,752	6
41,06	3	—		28,82	4	28,565	2
09,64	1	—		26,96	1	—	
06,69	1	—		25,67	1	—	
6693,88	1 †	—		6392,40	3	—	
84,26	2	—		89,68	5	6389,400	3
75,78	5	6675,505	5	88,23	1	—	
73,98	3	73,688	4	79,29	1	—	
69,35	1	—		73,29	3	—	
62,5	1 † br	—		65,16	1	—	
21,53	5	21,250	2	61,06	5	60,785	2
12,20	5	11,850	2	56,38	5	56,135	2
6587,4	1 † br	—		51,45	1	—	
85,37	1	—		46,20	3	—	
77,79	1	—		41,37	3	—	
77,40	1	—		40,23	1 †	—	
76,15	1 †	—		33,11	3	32,868	3 auf Fe
75,08	5	6574,778	2	26,85	1	—	
64,60	1 †	—		25,30	4	25,038	6
64,32	1 †	—		12,45	2 †	—	
64,00	1	—		09,80	5	09,532	6
61,82	3	—		09,30	2	—	
59,97	1 †	—		6289,60	3	—	
59,59	1	—		88,17	3	—	
57,10	1 †	—		87,61	1	—	
47,48	1	—		83,24	1 †	—	

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
6281,59	3	6281,276	1	5849,89	2	5849,600	2 u
78,54	3	—		49,0	1 † br	—	
74,52	1	—		44,21	1	43,870	3 u
68,90	5	68,648	5	44,06	1	—	
66,60	1 †	—		43,03	1	—	
62,50	1 †	—		16,68	1	—	
58,95	1 †	—		11,33	8	11,056	8
56,93	5	56,622	6	5783,50	1 †	—	
56,90	1 †	—		80,90	3	5780,664	2
54,45	1 †	—		80,24	1	—	
50,00	3	49,792	3	76,97	4	76,714	8
44,7	1 †r,d	—		72,15	1	—	
39,40	1	—		68,10	3	67,850	3
28,20	1 †	—		66,76	2	66,490	2
23,80	1 †	—		61,80	1 †	55,752	1
19,18	1 †	—		56,03	2	—	
17,22	1	—		46,92	1	—	
08,55	1	6193,074	1	30,75	1 †	—	
6193,27	1	—		16,80	1 †	—	
89,88	1 †	—		15,51	2	15,190	3
70,70	1 †	—		06,50	1 †	06,258	1 u
59,04	1 †	58,808	1	04,50	1 †	04,278	1 u
54,69	3	—		5699,47	2	5699,174	2
52,70	1 †	—		88,49	1	88,220	2
44,77	2	44,544	3	65,11	4	64,908	6
40,26	1	—		46,10	4	45,878	5
01,83	2	01,564	2 u auf Fe	40,40	2	40,146	2
6092,30	1 †	—		35,95	1	35,672	2
91,06	1 †	—		20,89	2	20,666	2
53,90	1	6053,618	1 u	5599,74	1	—	
47,49	2	47,216	3	84,25	1 †	—	
45,62	4	45,342	6	48,50	1	—	
20,92	3	20,690	5	19,11	3	5518,890	1
16,15	1 †	—		05,89	1	05,626	5
10,17	1 †	—		00,86	1	—	
5997,49	5	5997,212	8 u	5499,68	2	5499,450	1
60,35	1 †	—		95,00	1	94,730	1
52,05	1 †	—		90,33	1	90,064	2 auf Fe
44,27	4	43,980	8 u	83,64	1	—	
40,00	3	39,712	4	75,80	1	—	
35,82	1 †	—		61,51	4	61,278	4 auf Fe
31,95	1	—		58,65	1	58,360	2
31,30	1 †	—		35,49	3	35,244	3
30,87	1 †	—		31,88	1	—	
26,15	1 †	—		19,40	3	—	
19,19	3	18,900	4	13,76	1	—	
16,75	2	16,454	1	10,80	1	—	
02,15	3	01,856	4	08,03	1	—	
5892,67	1 †	—		05,18	2	—	
88,75	1	—		02,75	8	02,535	3 u
82,53	3	5882,260	6	5397,76	1	—	
77,61	4	77,324	3	96,18	1	—	
72,25	1	—		89,50	4	5389,284	2 u
66,87	1	—		71,75	2	—	
66,10	1	—		66,23	1	—	
50,15	1	49,892	1 u	54,88	3	54,675	1

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
5349,77	3	5349,579	1	4969,87	2	—	
49,29	3	49,091	1	68,69	1	—	
42,45	1	—		58,29	1	—	
41,20	5	—		37,80	2	—	
36,29	1	—		36,58	3	4936,467	2
28,57	3	28,387	1	33,60	1 †	—	
28,22	2	—		26,13	3	26,019	2
18,85	1 †	—		25,07	1	—	
5295,20	3	5295,012	1 u	23,60	2	—	
93,59	1	—		21,40	3	21,288	2
81,25	1 †	—		21,04	1	—	
80,00	1 †	—		20,25	3	—	
75,20	1	—		15,95	1 †	—	
69,75	2	—		15,10	2	—	
45,00	1 †	—		11,51	1	—	
35,60	1	—		07,87	2	—	
30,95	1	—		04,74	2	—	
18,80	2	18,677	1	4884,13	3	4883,964	1
18,63	1 †	18,451	1	82,16	1	—	
12,90	3	12,755	1	71,85	1	—	
5189,14	1	—		64,80	1	—	
71,78	1	—		52,23	2	52,182	1
66,97	1	—		46,62	2	—	
63,81	2	5163,660	1	32,35	3	32,192	2
61,99	2	—		25,60	3	25,440	2
56,62	8 d?	56,440	1 u	22,10	1	—	
53,57	2	53,426	1	19,70	3	—	
51,05	1 †	—		15,30	1 †	—	
48,90	1 †	—		12,91	4	—	
47,79	2	—		4786,86	1	4780,953	3
43,86	3	43,705	1	81,10	3	—	
41,81	3	41,628	1	69,19	3	68,997	2
36,61	4	36,474	3	58,21	1	58,080	2
32,28	1 †	—		56,65	4	56,531	1
17,40	1 †	—		46,10	2	—	
16,02	2	15,837	2	40,30	4	40,177	3
09,96	1	—		38,53	1	—	
05,73	2	—		30,29	2	30,135	2
5098,55	1 †	—		23,05	2	22,892	2
95,40	1 †	—		06,28	2	—	
90,89	3	5090,718	1	01,50	2	01,324	3
87,53	2	—		4693,51	3	—	
82,40	1	—		92,06	4	4691,908	3
76,55	2	—		89,03	1	88,835	2
70,05	1	—		85,45	1	85,278	2
68,01	3	67,875	2	85,05	2	84,879	2
58,85	1 †	—		82,05	5	81,892	2
44,57	1 †	—		78,19	1	—	
43,50	3	43,324	1	69,32	4	69,150	3
42,10	1 †	—		61,29	3	61,109	2
37,84	2	37,671	1	40,9	1 † br	—	
37,52	3	37,372	1	39,8	1 † br	—	
17,25	1	—		33,19	2	—	
12,70	2	12,081	1	23,13	1	—	
4976,34	1	—		19,67	5	19,533	3
72,20	1 †	—		06,90	1	—	

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
4605,02	1 †	—		4374,39	1	—	
02,35	2	4602,195	1 u	73,25	1	—	
01,59	2	—		72,97	1	—	
4590,90	1 †	—		71,30	1 †	—	
83,35	1 †	—		69,52	2	4369,534	1 u
80,85	1	—		64,99	2	64,865	2 u
74,49	5	4574,329	1	60,98	2	60,840	2
73,49	2	—		60,33	1 †	—	
72,13	1	—		55,24	3	55,155	2 u
67,04	2	—		49,02	1	—	
66,00	3	65,875	4	44,46	2	44,349	1
61,66	1	—		40,85	1	—	
59,64	1	—		36,36	1	—	
56,50	3	56,381	1	29,79	2	29,608	1 u
53,86	2	—		22,89	1	—	
52,10	4	51,949	4 u	18,98	2	18,834	1 u
47,32	2	—		14,71	2	—	
35,76	1	—		12,61	1	12,497	1
30,98	5	30,843	1	03,11	3	02,972	1
27,66	2	27,662	2	4294,52	1	—	
21,89	1	—		93,03	1 †	—	
21,26	2	—		86,53	2	4286,417	4 su
11,64	2	—		80,63	1	80,493	2 u
11,16	8	10,987	4	79,20	2	79,088	4
09,45	2	09,414	2	71,65	2	—	
4496,66	1	—		68,40	2	—	
95,15	1	—		67,46	1 †	—	
81,07	2	—		63,69	1 †	—	
79,40	1 †	—		45,49	2	45,379	3
74,55	1	—		44,16	1	—	
73,68	3	4473,564	2	36,10	1	—	
62,54	1	—		33,13	1	—	
59,96	3	59,821	1 u	32,40	1	—	
57,80	1	—		29,07	1	—	
55,71	1	—		28,78	2	28,640	2 u
52,11	1	—		21,26	1	—	
50,91	2	50,748	1 u	20,28	1 †	—	
44,00	1 †(Ti)	—		06,54	3	06,459	3
41,93	2	41,676	1 u	06,01	3	05,901	6
41,22	2	40,994	1	4181,36	2	4181,188	5 u
33,15	1	32,996	1 u	81,05	2 †	80,911	1
31,20	1 † d	—		79,55	1 † br	—	
30,61	2	—		78,08	2	77,943	4
25,15	1	—		77,60	1	—	
20,84	1	—		77,15	1	—	
19,73	2	—		75,40	3	75,229	6
19,40	1 †	—		71,94	1	—	
15,90	3	15,776	3	67,85	1 †	—	
02,67	3	—		60,10	1 †	60,000	2
4398,61	3	4398,484	4	58,25	2 †	—	
86,23	3	86,103	2	56,46	1 †	—	
78,99	3	78,845	3	50,93	1 †	—	
78,15	1	—		48,03	4	47,928	3
76,50	1	—		36,32	4	36,232	4
75,33	2	75,155	2	29,55	5	29,452	5
75,15	1 †	—		28,05	3 †	27,914	1

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
4124,97	1	—		3923,08	2	—	
10,05	1 †	—		22,94	2	3922,784	2 u
05,17	3	4105,053	1	19,61	1	19,341	1 u
04,39	1	—		18,66	3	18,521	3
01,06	2	—		13,62	1 †	—	
4097,35	1	4097,212	3	12,61	1	—	
91,41	1	—		12,30	1	—	
85,95	1	—		09,50	1 †	—	
79,89	3 Nb?	79,727	2	08,08	1 †	—	
79,31	1	—		04,06	1	—	
76,09	1	—		00,68	1	—	
76,01	1	—		3898,95	1	3898,790	1
73,17	1 †	—		93,23	1 †	—	
68,06	4	—		85,65	1	85,285	1
67,36	2	—		85,37	2	85,208	2 u
64,76	4	64,644	1	33,90	3 †	33,756	1
62,98	1	—		21,95	2	—	
61,53	5	61,418	4 u	20,99	2	—	
59,10	2 Nb?	—		3794,50	3 †	—	
58,65	1	—		87,30	3	—	
58,32	1 †	—		85,49	2	3785,270	1 su
55,53	1 †	—		84,41	3	84,254	4 u
54,57	1	—		84,02	2	—	
41,21	2	—		80,64	1	—	
41,06	2	40,916	1	70,38	1	—	
39,77	1 †	39,669	1 u	68,37	2	—	
36,05	1	—		61,47	2	—	
30,10	3	29,988	2 u	59,41	2 †	—	
27,09	4	26,978	3	55,25	1	—	
15,40	1	15,268	2	50,35	1	—	
13,48	1	13,554	2	50,00	1	—	
13,39	1	13,220	2	39,93	1 Nb?	—	
12,26	1	—		36,92	2	—	
07,38	1	—		31,15	2	31,049	1
06,99	3	06,857	3	26,37	1 Nb?	—	
03,85	2	03,737	2	24,95	1	24,927	1 u
3999,44	3	—		23,24	1	—	
96,32	5	3996,154	3 u	20,59	1	—	
92,65	1 †	92,650	2 u	14,00	1	—	
90,58	1	—		13,17	2 Nb?	—	
88,85	2	88,729	3	3698,00	1	—	
84,02	1	—		95,55	1	3695,385	1
82,11	2	81,978	2	94,65	2	—	
81,19	1	—		93,20	2	—	
79,43	1	79,285	2	92,80	1	—	
70,25	3	70,108	3	91,55	1 †	—	
59,90	1	59,900	1	89,90	2	—	
54,47	1 †	—		87,63	1	—	
52,31	1	—		86,96	1	—	
47,90	1	—		86,36	2	86,193	1
42,40	1 †	—		83,25	1	—	
37,99	1	37,848	2 u	81,42	1 †	—	
36,70	1 †	—		81,23	1 †	—	
31,10	1	—		77,05	1 †	—	
26,54	1	—		75,30	1	75,140	1
25,41	1	—		74,98	1	74,826	1

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
3668,49	1 †	—		3537,60	1	—	
68,38	1	—		36,43	2	—	
67,90	1	3667,688	1	35,50	2 †	—	
67,22	1 †	—		34,66	1	—	
67,09	1 †	66,901	2	32,33	1	—	
66,72	1 †	—		31,72	3	3531,593	3
62,47	2	62,355	2	28,71	2	—	
61,84	1	61,725	2	27,20	2	27,065	4 u
58,93	1 †	—		23,30	1 †	—	
57,65	1	57,505	2	20,60	1 †	—	
57,42	1 †	—		17,60	1 †	—	
57,04	1	—		15,57	1	—	
53,98	1	53,518	3	13,76	1	13,624	3
53,58	1	53,402	1	11,20	8	11,033	10
52,56	1	52,424	2	07,03	1	—	
42,20	10	42,060	10	05,32	2	05,176	3
33,94	1	33,786	1	05,10	3	04,985	5
28,85	1 †	—		04,00	3	03,870	6
27,20	1	27,024	2	03,02	2	02,875	1
26,78	10	26,615	8	02,65	2	02,503	1
25,39	2	25,232	2 u	02,13	1	01,982	1
24,25	1 †	—		3497,98	5	3497,863	6
19,54	2	—		93,60	1 †	—	
17,45	1	—		91,10	2	90,940	3
11,29	2	11,140	1	90,76	1	—	
10,12	1 †	—		88,99	1	—	
09,30	1	09,184	2	87,53	1	—	
08,90	2	—		86,83	1	86,695	1
07,53	8	07,415	6	86,17	1	—	
05,14	1	—		84,77	2	84,633	3
02,63	1	—		80,67	5	80,509	6
00,85	1 †	—		79,59	1	—	
3597,02	1	3596,858	1	77,58	2	77,419	2
95,79	3	95,641	1	77,35	2	—	
93,88	1 †	—		74,45	1 †	—	
93,48	1 †	—		74,05	1	—	
93,10	1 †	—		73,48	1	—	
92,67	1 †	—		73,00	1	—	
92,32	1 †	—		72,67	2	—	
92,05	1 †	—		67,03	1	—	
90,50	5 Cy?	—		65,50	1 †	—	
86,46	2	86,293	5	63,94	4	63,782	6
84,38	2	84,205	2 u	63,04	1 †	—	
82,00	1	—		58,65	1	58,472	5
80,42	2 Nb?	—		53,52	1 †	—	
79,21	2	79,074	2	53,11	1	52,904	4
73,59	3 d	73,236	1 u	50,53	1	—	
72,01	3	—		49,03	1	—	
66,89	4	66,726	5	47,42	2	—	
58,08	2 †	57,998	3	47,04	1 †	—	
55,85	1	55,533	1	46,95	1 †	—	
54,50	1 †	—		46,03	1	45,928	2
53,57	1 †	53,431	2	45,82	1	—	
49,16	2	—		45,65	1	—	
42,02	2	—		45,22	1	—	
40,93	2 †	—		44,81	1	44,697	2 u

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
3444,21	1	—		3362,65	2	3362,523	3
40,38	2	3440,250	3	61,78	3	61,644	8
38,63	1 †	—		59,11	2	58,983	3
38,44	1	—		58,62	4	58,531	7
37,50	1	37,291	5	56,75	2	—	
37,20	1	—		56,15	1	—	
36,13	3	36,010	6	55,71	1	—	
34,64	2	34,504	4 u	52,66	1	—	
32,77	1 †	—		51,66	3	51,518	5
31,08	3	30,932	4 u	51,11	2	50,968	3 u
29,46	1	29,323	2	47,19	1	—	
26,88	2	26,740	4 u	45,24	1	45,098	2
24,55	2	24,452	5	43,85	1	—	
21,95	1	—		43,60	1	43,481	2
19,84	2	19,738	10	43,53	1	—	
19,64	2 †	19,556	3 su	40,02	3	39,922	3 u
18,44	1	—		38,60	2	38,500	4
17,15	2	—		37,93	2	—	
15,99	1	15,877	2	33,24	1	—	
15,39	1	—		32,95	3	32,828	3
14,26	2 d	—		32,84	1	—	
13,77	1	—		32,55	2	32,424	4
13,03	2	12,910	3	31,12	4	31,020	4
11,84	1	11,733	3	29,03	1	—	
07,09	5	06,950	8	28,42	1 †	—	
06,79	3	06,639	8 u	28,06	1	—	
04,31	1	—		25,87	1	25,747	3
03,11	1	—		19,61	1 †	—	
01,98	1	—		18,99	5	18,855	8
3398,43	4	3398,327	6	18,66	2	18,547	3
97,55	1	97,432	1	18,04	5	17,923	10
94,76	1	94,704	3 u	11,30	10	11,148	8
88,95	1	—		09,94	2	09,790	2
88,46	1	—		07,23	1	—	
87,59	1	87,467	3	05,48	1	—	
87,36	1	—		05,27	1	—	
85,20	4	—		04,54	2	04,376	2
83,92	2	83,856	1	04,20	2	04,046	1
82,11	1	—		02,91	1	02,771	1
80,78	1	—		02,05	1	—	
79,65	3	79,525	3 u	3299,91	3	3299,778	4
78,30	1 †	—		99,41	1	—	
77,88	1 †	—		95,49	3	95,334	3
76,61	2	76,512	3 u	94,87	1 †	—	
76,17	3	76,062	4	94,09	2	—	
74,15	1	74,020	1 u	92,64	2	—	
72,95	2	72,800	2 u	92,04	1	—	
71,66	5	—		90,00	1 †	—	
69,99	1	69,861	3	87,42	1 †	—	
69,40	2	69,292	4	85,81	1 †	—	
68,87	1	—		85,26	1 †	—	
68,55	1	—		84,75	1	—	
67,64	1	—		80,99	2	80,702	1 u
66,79	2	—		79,36	2	—	
65,15	1	—		77,32	1	—	
63,74	1 †	—		76,02	1 †	—	

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
3275,76	2	—		3202,08	1	—	
75,02	3	—		00,59	1	—	
74,57	1	—		3198,79	3	3198,674	2
74,10	3 (Cu)	—		96,50	1	—	
73,25	2	—		95,40	1	—	
71,26	1 †	—		95,09	1	—	
69,26	1	3269,151	1 u	95,00	1	—	
67,00	1	—		92,35	2	—	
65,68	1	—		91,29	2	91,160	2
65,50	1	—		89,80	1	—	
64,25	1	—		88,55	1	—	
63,91	2	63,764	2	84,66	3	84,555	3
63,14	1 †	—		82,70	2	82,572	2
60,34	2	—		81,82	2	81,697	2
60,02	2	59,885	1	81,08	4	80,954	3
59,76	2	—		79,65	1	—	
58,36	2	—		78,31	2 d	78,268	1
57,98	1	—		78,04	1	—	
56,90	1	—		76,40	3	76,302	2
53,29	1	—		73,69	4	73,591	2
53,08	1	—		73,00	2	—	
51,47	1	—		70,40	4	70,300	4
50,52	2	—		68,36	1	—	
48,65	2	—		68,30	1	—	
47,05	1	—		67,65	2	67,534	1
45,41	1	—		66,83	1 †	—	
43,50	1	—		66,51	1	—	
42,98	3	42,838	3 u	63,95	2	—	
42,19	3	42,058	4	63,64	1	—	
41,09	3	40,943	1	63,55	1	—	
40,13	2	—		63,22	2	63,136	2
37,99	2	37,853	3 u	62,85	2	62,728	1
34,81	2	34,696	3 u	62,76	1	—	
32,41	1	—		61,55	1	—	
31,80	1 †	—		59,16	1	—	
31,01	3	30,873	3	58,06	2	—	
29,95	2 d	29,794	2 u	57,77	1	—	
29,34	4	29,239	4 su	56,85	2	—	
27,44	3	27,316	3 u	55,60	1	—	
27,00	2 †	26,844	1 u	55,36	2	—	
26,45	1	—		54,60	1	—	
23,98	4	23,836	4	54,05	1 †	—	
21,46	2	21,324	2	53,25	1 †	—	
20,20	1 †	—		52,64	1 †	—	
19,73	1	—		52,10	1 †	—	
17,04	3	16,919	2	50,98	1	—	
16,27	1	—		48,14	2	48,042	2
16,09	1	—		47,49	2	—	
14,00	3	—		46,87	1 †	—	
09,97	1	09,864	1	43,06	2	—	
08,74	1	—		41,53	1	—	
08,30	1	—		38,60	1	—	
07,95	2	07,854	2	37,56	1	—	
06,49	2	06,392	2	35,99	2	35,911	2 u
05,10	2	—		34,03	1	—	
03,86	1	—		33,68	1	—	

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
3132,77	3	3132,654	3	3052,02	1	—	
31,36	1 †	—		50,20	2	3050,118	1
30,90	1 †	—		49,63	4	—	
30,70	3	30,581	3	48,92	3	48,882	5 u
30,43	1	—		48,35	1 †	48,300	1 u
30,09	2	—		46,05	2	45,973	3 su
29,68	2	29,555	1 u	44,01	1	43,941	2
29,25	1	—		42,56	1 †	—	
27,90	3	—		42,16	3	—	
25,10	3	24,979	6	41,06	1	40,974	2 su
21,06	1	20,936	3	40,80	1	—	
19,70	1	19,608	3	40,57	1	—	
17,52	2	17,458	1	37,58	2	—	
15,95	2	15,874	5 u	36,36	1	36,294	2
14,00	2	13,908	4 su	30,38	1	30,301	2
10,93	1 †	—		29,65	1	—	
10,22	1 †	—		28,87	2	28,800	4
07,89	1 †	—		27,61	3	27,510	5
07,32	2	07,222	4	25,26	2	25,185	2 u
04,54	1	—		24,36	1	—	
03,37	4	03,266	6	24,21	1	—	
01,84	1	01,720	3 u	22,40	1	—	
01,15	2 †	—		19,76	1	19,676	2
3095,50	3	3095,403	6	16,49	1	16,386	1 u
94,28	1 †	—		12,62	5	12,552	5
93,98	3	93,885	6	12,00	4	11,893	3 u
93,10	1	93,006	2	11,21	3	11,137	5 u
92,54	3	—		10,92	2	10,863	1 u
92,19	1	92,070	3 u	06,63	1	—	
87,85	2	87,548	4	05,10	1 †	—	
87,61	2	—		05,04	1	—	
85,64	2	85,556	6	04,26	1	—	
82,57	1	—		02,10	1	—	
81,95	2	81,865	5	01,65	1	01,556	2
80,08	2	—		01,25	1	—	
79,67	1	—		2999,48	1	—	
79,40	1	—		91,34	1	2991,259	2
78,34	2	78,256	6	89,56	2	89,513	3 u
77,33	3	77,250	8	89,15	1	—	
76,50	1	76,406	4	88,65	2	88,598	2 u
75,39	1	75,342	1 u	86,89	2	—	
73,52	1	74,416	3	86,52	1	—	
73,11	1	—		84,45	1	84,365	1
72,48	1	—		81,32	1	—	
70,66	1	—		78,85	2	78,770	3
69,32	4	69,262	8 u	78,27	1	78,202	2
66,87	1	—		76,86	1	—	
64,00	1	63,920	1	76,31	1	—	
63,69	3	63,590	5 u	76,21	1	—	
63,24	1 †	—		75,66	2	75,576	1
60,40	3	60,300	4 u	74,67	1	—	
58,76	2	58,663	3	70,00	1	69,910	1
57,36	1	—		69,58	2	69,487	1
57,27	1 †	—		68,40	1 †	—	
56,73	1	—		66,03	2	—	
54,93	1	—		65,66	3	65,570	1

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
2965,26	4	2965,140	4	2880,12	2	2880,036	1
64,04	1	63,935	2	79,85	1	79,759	2
63,43	3	63,340	4	79,60	1	79,514	1
63,19	1	63,086	1 u	79,18	1 †	—	
58,00	1	—		79,06	1 †	78,949	1 u
57,72	2	57,622	2	77,77	1	—	
57,00	1 †	—		76,20	1	76,125	1
55,56	1	—		74,60	1 †	—	
53,65	3	53,586	3	74,26	2	—	
53,10	2	—		73,67	2	73,578	2
52,05	3	51,932	3	73,47	2	73,383	2
47,01	2	46,945	2	71,51	2	71,437	2
45,80	1	—		68,74	2	68,670	2
43,89	1	—		67,48	1 †	—	
42,25	2	42,156	2	66,26	1 †	—	
41,68	1 †	—		65,44	1 †	—	
41,48	1	—		64,60	2	64,523	1
40,31	3	40,238	2	62,10	2	62,023	2
40,20	2	40,104	3 u	61,22	1	61,138	1
39,36	2	—		61,01	1	—	
38,56	1	—		58,54	2	58,488	2
34,95	1	34,866	1	57,37	1	57,286	1
33,67	3	33,567	6	56,81	1	—	
32,79	2	32,697	4 u	52,46	1	—	
31,10	1	—		51,09	3	51,003	3
26,55	1	—		50,59	3	50,508	3
25,75	1	—		49,90	1	49,832	1
25,32	3	25,279	6 u	48,58	2	48,542	2
22,97	1 †	—		48,14	1	48,071	1
19,06	1	—		46,85	1	—	
17,21	1	—		45,44	2 †	45,371	1
15,57	2	15,509	2	44,85	1	44,777	1
15,44	2	15,361	3 u	44,55	2	44,483	2
15,06	1	14,952	1	44,34	2	44,268	2
14,22	2	14,142	3	42,91	2	42,834	2
13,56	1 †	—		40,50	1	—	
13,45	1 †	13,313	1	38,36	1	—	
09,02	2	08,933	3	38,04	1	37,961	1 u
05,35	2	—		34,50	1	34,417	2 u
04,20	2	04,083	3	33,74	2	33,656	1 u
02,17	3	02,063	4	32,81	1	—	
01,18	1	—		29,90	1	—	
00,88	1 †	—		28,68	2	—	
00,48	2	00,376	3	27,70	1 d	—	
2899,16	2	2899,060	4	27,26	1	27,194	1
98,54	1	—		26,29	1	26,209	1 u
95,22	1	95,121	2	24,92	1	—	
94,28	1	94,175	1	22,13	1	—	
92,07	1 †	92,010	1 u	19,46	1	19,390	1
91,95	3	91,862	4	17,59	1	—	
91,15	1	91,042	1 u	17,17	2	—	
90,40	1	—		15,20	1	15,147	1
89,48	1	89,398	1 u	15,13	1	15,027	1
85,52	1	—		14,90	1	—	
82,45	1	—		14,40	1	—	
81,34	1	81,240	3	11,03	1	10,926	2 u

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
2806,68	2	2806,602	4	2702,89	1	—	
06,40	2	06,321	4	2698,37	2	2698,328	3
02,17	2	02,091	5	96,90	1	—	
00,66	1	—		95,85	1	—	
2798,50	1	2798,421	4	95,60	2	—	
97,87	3	—		93,46	1	—	
96,66	1	96,576	2	92,49	2	—	
96,45	2	96,353	3	91,40	2	91,346	1
93,98	1	—		89,35	1	—	
91,80	1	91,690	2	85,24	4	85,217	1 u
91,49	2	—		84,37	2	84,313	2
90,83	1	90,724	2	81,99	1	—	
88,44	1	88,314	1	80,79	2	—	
87,79	2	87,710	4	80,17	2	—	
86,89	1	—		75,99	3	75,950	1
85,06	2	—		72,61	1	—	
81,49	1	81,380	2	71,75	1	—	
80,46	1	—		69,70	1	—	
79,20	1	79,115	1 u	68,72	2	68,650	3
75,99	2	75,895	4	68,18	1	—	
75,46	1	75,357	1	65,70	2	—	
75,22	1	75,127	1	62,18	1	—	
75,00	1	74,893	1	61,99	1	61,913	1
68,17	1 †	—		61,45	2	61,358	1
63,46	2	—		59,51	1	—	
61,78	3	61,691	2	58,96	1	—	
59,16	1	—		57,40	1	—	
58,40	2	58,340	5	56,69	3	56,619	5
52,60	3	52,499	1	53,36	3	53,297	5
52,42	1	52,316	2	51,34	2	—	
50,42	1 †	—		47,56	3	47,510	5
49,90	2	49,848	4	46,88	1 †	46,410	6
48,85	2	48,799	4	46,45	2	—	
47,22	1	—		46,32	1	46,269	2
46,87	1 †	—		45,20	1	—	
46,76	1	46,700	3	44,67	1 †	—	
43,65	1	43,602	2	43,97	1	—	
41,25	1	41,185	2	38,76	1	—	
39,35	2	—		36,99	2	36,937	1
36,32	1	36,270	3	36,75	2	—	
35,34	1	—		36,02	1	—	
33,00	1 †	32,947	3	35,66	3	35,618	5
32,15	1 †	32,091	1	30,63	1 †	—	
27,85	3	27,797	4	25,56	1	—	
27,51	2	27,457	1	24,23	1	—	
25,52	1 †	—		15,77	1	15,667	1
21,91	1	21,844	3	15,56	1	15,471	1
20,84	2	20,773	4	15,38	1	—	
18,45	1	—		12,74	1	—	
17,25	2	17,201	2	11,46	1	—	
14,75	3	14,693	5	09,10	1	09,026	1 u
10,22	2	10,161	3	08,71	2	08,663	3
09,36	2	—		08,33	1 †	—	
06,87	2	06,713	1	07,95	1	—	
04,40	1	—		03,95	1	—	
03,16	1	—		03,60	3	03,566	3

Exner u. Haschek		Josewski		Exner u. Haschek		Josewski	
2602,49	1	—		2549,46	1	—	
01,16	1	—		46,86	1	—	
00,84	1	—		45,56	1	—	
00,25	1	2600,205	1	38,03	1	—	
2596,55	2	2596,490	1	32,23	2	2532,145	1 u
96,23	1	—		26,56	1	—	
95,68	2	—		26,49	1	26,445	2 u
95,36	2	95,305	2	26,14	1	—	
94,35	2	94,325	1	13,23	1 †	—	
93,80	2 (Mn)	—		12,76	1	—	
93,20	2	93,143	2	07,55	1	07,46	2 u
89,89	1	—		04,45	1	04,44	1 u
85,99	1 †	—		02,09	1	—	
85,75	1 †	—		2492,27	1	—	
84,82	1	—		90,58	1	—	
84,61	1	—		88,78	2	2488,692	2 u
84,15	1	—		85,03	1	—	
80,27	1	80,180	1	76,76	1	—	
79,75	1	—		74,71	1	—	
77,90	1	—		73,20	1	—	
77,46	2	77,411	1	71,01	2	—	
75,57	1	—		67,45	1 †	—	
74,50	1	—		67,09	1	—	
73,91	1	73,825	1	44,20	1 †	—	
73,66	1	73,585	1	33,65	1 †	—	
71,61	1	—		32,75	2	32,710	2 u
69,24	1	—		29,74	1	29,74	2 u
63,82	1	—		27,70	1	27,64	2 u
62,20	1	—		17,94	1	—	
60,77	1	—		16,99	1	—	
59,54	1	59,43	2 su	15,28	1	—	
57,80	1	—		02,23	1	—	
56,60	1	—		00,71	2	—	
55,13	1	—		2387,17	1	—	
55,01	1	—		81,63	1 †	—	
54,73	2	54,662	1 u	81,26	1	—	
51,84	1	—		64,34	1	—	
51,27	1	—		32,30	1	—	
51,20	1	—		32,14	1	—	

Herrn Geheimrat Kayser danke ich für sein wohlwollendes Interesse und seine gütigen Ratschläge bei Anfertigung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. I u. II.
2) H. Kayser, Zeitschr. f. wiss. Phot. **12**. 296—308.
3) Ch. E. St. John u. L. W. Ware, Astrophys. Journal **36**. 14. 1912.
4) H. G. Gale u. W. S. Adams, Astrophys. Journal **35**. 10. 1912.
5) F. Goos, Zeitschr. f. wiss. Phot. **12**. 259—275.
6) E. Paulson, Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren, Diss. Lund 1914.
7) F. Exner u. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Bd. II, Leipzig 1911.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

XVII. Band. Ausgegeben im Dezember 1917. Heft 5 u. 6.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen



1917

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16



Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.—.
Porto für die direkte Zusendung im Inlande Mark 1.20, nach dem Auslande Mark 2.40.
Inseraten-Annahme durch Gelsdorf & Co., Eberswalde.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

W. Hausmann (Wien), Notiz über die Überführung von Photometerflüssigkeiten in Plattenform.

K. Schaefer, Optische Untersuchungen über die Konstitution der Nitrate.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Bergstraße 5.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVII. Band. 1917. Heft 5 u. 6.

Messungen im Molybdänspektrum nach internationalen Normalen.

Von

Martha Puhlmann.

Das Spektrum des Molybdän[1]) ist bisher noch wenig untersucht worden Die ältesten Beobachtungen stammen wohl von Simmler[2]); er bemerkt, Molybdänsäure färbe die Flamme zeisiggrün, das Spektrum sei wie das der Phosphorsäure. Demarcay photographiert einen Teil des Spektrums. Genauere Messungen stammen von Hasselberg[3]), der das Bogenspektrum von $\lambda = 3465$ bis $\lambda = 5893$ bearbeitet hat, von Exner und Haschek[4]), die sowohl das Bogen- als das Funkenspektrum gemessen haben, und für lange Wellenlängen von Eder und Valenta. Das Funkenspektrum von $\lambda = 3368$ bis $\lambda = 3986$ ist von Lohse[5]) gemessen. Aber alle diese Messungen, so sorgfältig und korrekt sie auch ausgeführt sein mögen, sind ungenau, weil die Normalen, die zu ihnen benutzt sind und die Rowland durch Koinzidenzmethoden mittels des Konkavgitters bestimmte, größere Fehler aufweisen, als ursprünglich angenommen wurde, so daß also allen diesen Messungen ein falscher Maßstab zugrunde liegt. Außerdem haben die verschiedenen Beobachter nicht dieselben Rowlandschen Linien benutzt, woraus sich auch wieder Abweichungen ergeben. Seit diese Fehlerquellen erkannt sind, hat es sich die International Union for cooperation in solar research zur Aufgabe gemacht, durch interferometrische Methoden neue Normalen aufzustellen, die sich auf die zuerst von Michelson, später von Benoit, Fabry und Perot absolut gemessene rote Cadmiumlinie als Normale 1. Ordnung beziehen. Dies sind bestimmte Eisenlinien, deren Wellenlängen sich ungefähr um 50 Å voneinander unterscheiden und die sich wegen ihrer Intensität, Schärfe und Unveränderlichkeit unter verschiedenen Versuchsbedingungen zu Normalen eignen. Sie sind interferometrisch von Fabry und Buisson, Eversheim und Pfund bestimmt, und die Mittelwerte aus diesen Messungen sind

international festgelegt. Nach diesen internationalen Normalen hat Weigand[6]) das Bogen- und Funkenspektrum des Molybdäns von $\lambda = 4647$ bis $\lambda = 7134$ gemessen, und an dessen Messungen schließen sich die meinigen an, die sich ebenfalls auf die internationalen Normalen beziehen. Die von mir gefundenen Werte zeigen aber zum größten Teil bedeutende Abweichungen gegen Weigand, dessen Werte im allgemeinen niedriger sind. Da Weigand dasselbe Gitter benutzte wie ich und mit derselben Genauigkeit nach denselben Normalen gemessen hat, so wäre zu erwarten, daß beide Messungen gut übereinstimmen. Da sich trotzdem beträchtliche Abweichungen ergeben, so muß die Fehlerquelle in den Versuchsbedingungen zu suchen sein; die Wellenlängen der Linien müssen sich mit der Stromstärke, Spannung und Art der Beleuchtung des Gitters ändern. Genauer sind solche Einflüsse nur für das Eisenspektrum untersucht, und bei diesem hat sich gezeigt, daß viele Eisenlinien nicht unter allen Bedingungen konstant sind; größere Stromstärke bewirkt eine Verschiebung zahlreicher Eisenlinien nach rot oder violett. Ebenso erscheinen die Linien verschoben, wenn nicht nur Licht von der Mitte des Bogens, sondern auch von den Teilen in der Nähe der Pole und von den Polen selbst auf das Gitter gelangt. Über das Verhalten der anderen Elemente ist noch wenig bekannt; es ist aber zu vermuten, daß hier die Verhältnisse ähnlich liegen. Deshalb ist bei den Aufnahmen darauf zu achten, daß der Bogen immer mit derselben Stromstärke von 5 bis 6 Amp. brennt und nur das mittlere Drittel des Bogens zur Beleuchtung des Gitters benutzt wird. Bei meinen Aufnahmen waren diese Bedingungen immer erfüllt; Weigand hat dagegen kein Pollicht abgeblendet. Hierin wird, wie ich annehme, der Grund der Abweichungen zu suchen sein, und ich halte deshalb die von mir gefundenen Werte für richtiger.

Auch auf Gesetzmäßigkeiten ist das Spektrum des Molybdäns schon untersucht worden. Während man früher die Hauptaufgaben der Spektroskopie auf dem Gebiet der Spektralanalyse suchte, gewinnt sie jetzt immer mehr Bedeutung für ein viel wichtigeres Gebiet: aus bestimmten Gesetzmäßigkeiten der Spektra lassen sich Schlüsse ziehen auf Kräfte und Bewegungen der Atome und ihrer Ladungen. Für viele Elemente ist es bereits gelungen, derartige Gesetzmäßigkeiten zu finden, Serien aufzustellen, in die sich die Spektrallinien einordnen lassen. Im Molybdänspektrum sucht Jack[7]) vergebens nach Serien.

Eine andere Art von Gesetzmäßigkeit haben Kayser und Runge bei Sn, Pb, As, Sb, Bi und der Platingruppe nachgewiesen, nämlich Paare von konstanter Schwingungsdifferenz. Paulson[8]) glaubt, solche Linienpaare auch in vielen anderen Spektren gefunden zu haben. Für Molybdän gibt er an:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Differenz
3798,41 3864,30	26326,80 25877,91	448,89
4326,29 4411,86	23114,49 22666,18	448,31
4610,06 4707,44	21691,69 21242,97	448,72
3158,28 3170,46	31662,81 31541,17	121,64
5532,26 5570,69	18072,52 17951,10	121,42
5650,40 5689,39	17697,86 17576,57	121,29
2775,74 2785,10	36026,43 35905,35	121,08
4107,68 4232,82	24344,65 23624,91	719,74
4149,73 4277,49	24097,96 23378,19	719,77
3363,94 3447,30	29727,05 29008,21	718,84
2701,53 2923,50	37016,06 34205,58	2810,48
2684,20 2903,18	37255,05 34444,99	2810,06

Nun lassen sich in einem linienreichen Spektrum wie dem des Molybdäns, wo fast auf jede Angströmeinheit einige Linien kommen, leicht Paare mit angenähert gleicher Schwingungsdifferenz finden; damit man sie aber als zusammengehörige Paare auffassen kann, müssen sie sich auch gleichartig verhalten, gleiche Intensität, bestimmtes Verhältnis der Intensitäten beider Komponenten oder gleichen Zeemaneffekt zeigen. Außerdem müssen, wenn solche Differenzen aufgesucht werden sollen, sehr genaue Messungen vorliegen. Paulson benutzt aber die ungenauen älteren Messungen, meistens die von Exner und Haschek, die nur mit einer Genauigkeit von 0,02 Å gemessen haben; er nimmt auch oft für dasselbe Paar Messungen verschiedener Beobachter, wodurch natürlich das

Ergebnis erst recht unzuverlässig wird. Ich habe die von Paulson aufgestellten Paare an meinen Messungen nachgeprüft.

Der mittlere Fehler ist bei mir im allgemeinen nicht größer als 0,005, wie aus den folgenden Einzelmessungen zu erkennen ist:

4468,093	4468,096	4468,092
68,285	68,290	68,285
70,519	70,523	70,518
71,666	71,666	71,661
72,051	72,056	72,051
347	349	349
579	577	578
73,189	73,193	73,193
74,568	74,570	74,570
661	662	667
75,627	75,628	75,627
76,809	76,809	76,813

Der Fehler für die Differenzen ist dann höchstens 0,01, und daraus habe ich die Fehlergrenzen für die Schwingungszahlen berechnet. Aus meinen Messungen ergibt sich:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Differenz	Fehlergrenze
3798,257	26327,87	448,72	0,06
3864,115	25879,15		
4326,146	23115,26	447,61	0,05
4411,573	22667,65		
4609,902	21692,44	448,73	0,05
4707,276	21243,71		
3158,156	31664,05	121,71	0,10
3170,342	31542,34		

Die beiden folgenden Paare von Paulson habe ich nicht gemessen.

2775,389	36030,99	124,10	0,13
2784,981	35906,89		
4107,479	24345,83	719,70	0,03
4232,602	23626,13		
4149,580	24098,82	719,30	0,03
4277,246	23379,52		
3363,700	29729,17	719,49	0,08
3447,125	29009,68		
2701,402	37017,82	2810,88	0,13
2923,383	34206,94		
2684,134	37255,96	2809,49	0,13
2903,055	34446,47		

Bei solchen Unterschieden kann wohl von konstanter Schwingungsdifferenz keine Rede sein, und es ist daher auch nicht nötig,

diese Paare auf Intensitätsverhältnisse und Zeemaneffekt zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Physikalischen Institut der Universität Bonn, dessen großes Rowlandsches Konkavgitter mit 20000 Furchen pro inch und einem Krümmungsradius $\varrho = 6{,}34$ m mir für die Spektralaufnahmen zur Verfügung stand. Ich benutzte die Abneysche Aufstellung, bei der nur der Spalt beweglich ist. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe, die mit 150 Volt Spannung und einer Stromstärke von 5 bis 6 Amp. brannte. Zur Beleuchtung des Gitters wurde nur der mittlere Teil des ungefähr 10 mm langen Bogens verwendet; das Pollicht wurde durch eine vor den Spalt gestellte, schwalbenschwanzförmige Blende abgeblendet. Als Elektroden benutzte ich zu einigen Aufnahmen Kohlenstäbe, von denen der untere, positive, ausgebohrt und mit Molybdänicum metallicum aus der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt gefüllt wurde, in den meisten Stellungen aber Kupferelektroden, die aus einem ungefähr 1 mm starken, aufgerollten Kupferblech hergestellt wurden; in diese Röhre von ungefähr 5 mm innerem Durchmesser, in die von unten ein Kupferdorn gesteckt wurde, füllte ich Molybdänpulver ein. Mit diesen Elektroden brannte der Bogen zwar ziemlich schwer an und löschte oft aus, namentlich, wenn die Spannung nachließ; aber die störenden Kohle- und Cyanbanden traten nicht auf. Als Vergleichsspektrum diente das Eisenspektrum, das in der bekannten Weise auf die obere Hälfte der Platte geworfen wurde.

In jeder Stellung machte ich mindestens zwei Aufnahmen, eine mit kurzer und eine mit längerer Belichtungsdauer; je nach der photographierten Stelle des Spektrums schwankte die Belichtungsdauer für Molybdän zwischen 5 Minuten und $2^1/_2$ Stunden, für Eisen zwischen 3 und 50 Minuten. Von einer Stellung zur andern wurde der Spalt nur so weit verschoben, daß die Platten sich ungefähr zur Hälfte überdeckten, so daß jede Linie auf zwei Platten in zwei verschiedenen Stellungen gemessen werden konnte. Die Platten stimmten im allgemeinen gut überein; nur zwei Stellungen, in denen die Aufnahmen einige Monate später gemacht waren als die übrigen, stimmten zwar untereinander gut überein, zeigten aber gegen die übrigen Platten eine konstante Differenz, die ich darauf zurückführte, daß vielleicht beim Einführen des Schiebers die Kassette eine Erschütterung erlitten hatte, so daß das Eisenspektrum gegen das Molybdänspektrum verschoben erschien. Um

festzustellen, auf welchen Platten eine solche Verschiebung eingetreten war, machte ich noch eine Aufnahme, bei der Eisen und Molybdän gleichzeitig in den Bogen gebracht wurden; denn nur dadurch ließ sich der Einfluß von Erschütterungen beim Einführen des Schiebers ausschließen. Da mir das Gitter damals nur so kurze Zeit zur Verfügung stand, daß eine Neujustierung in den zweifelhaften Stellungen nicht möglich war, benutzte ich die gerade vorhandene Justierung, bei der in 2. Ordnung von $\lambda = 5700$ bis $\lambda = 6200$ photographiert war, und machte hier eine Kontrollaufnahme in der 3. Ordnung; die 4. Ordnung wurde durch eine Glaslinse abgeblendet. Es ergab sich, daß die große Mehrzahl meiner Platten richtig waren und nur in den letzten Stellungen die Molybdänlinien gegen das Eisenspektrum[9]) durchschnittlich um 0,014 Å nach rot verschoben waren.

Die sehr zahlreichen Molybdänlinien sind im allgemeinen scharf; die meisten von ihnen sind einfach. Doch habe ich, wie auch Weigand, eine Anzahl von Doppellinien gemessen, die oft so eng liegen, daß es zweifelhaft ist, ob es sich um Doppellinien oder um Umkehrlinien handelt. Im Gegensatz zu Weigand, der wohl manche solarisierte Linien, aber keine wahren Umkehrlinien beobachtet hat, habe ich auf meinen Platten auch deutlich erkennbare Umkehrlinien festgestellt.

Die Messungen wurden ausgeführt auf den beiden Teilmaschinen des Physikalischen Instituts, die nach Kaysers Angaben von Woltz in Bonn hergestellt und im Handbuch der Spektroskopie[1]) I eingehend beschrieben sind. Es wurde interpoliert zwischen zwei Normalen, unterhalb $\lambda = 2373$ nicht gemessen. Jede Linie eines Intervalls wurde bei jeder Messung viermal mit dem Fadenkreuz des Mikroskops zur Deckung gebracht, je zweimal von links und von rechts kommend, und der Mittelwert aus diesen vier Einstellungen genommen. Jedes Intervall wurde mindestens zweimal gemessen, manche Linien bedeutend öfter. Bei scharfen Linien ergaben die verschiedenen Messungen nur eine Differenz von wenigen Tausendstel Å; bei unscharfen, besonders bei nach einer Seite abschattierten Linien waren die Differenzen allerdings manchmal größer; bei sehr unscharfen Linien habe ich in den folgenden Tabellen nur die zweite Dezimale angegeben. Mitgemessene Linien von Eisen, Kupfer, Mangan und andere Verunreinigungen, die in einer besonderen Tabelle zusammengestellt sind, stimmen mit früheren Messungen nach internationalen Normalen überein. Nur einige unscharfe Cu-Linien

wiesen bedeutendere Abweichungen von den von Hasbach[10]) gefundenen Werten auf.

In den folgenden Tabellen stehen in der Spalte neben den Wellenlängen der Linien Angaben über Intensität und Aussehen der Linien; u bedeutet unscharf, U sehr unscharf, r unscharf nach rot, v unscharf nach violett, R umgekehrt.

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
2302,07	1	—		—		2435,968	1
04,39	1	—		2437,79	1	—	
15,06	1	—		—		41,644	5 R
18,62	1	—		44,3	1 u	—	
20,85	1	—		53,4	1 u	—	
23,30	1 u	—		54,1	1 u	—	
26,02	1	—		54,3	1 u	—	
26,12	1 u	—		55,05	1	—	
30,58	1	—		57,50	1	—	
31,03	1	—		57,68	1	—	
32,26	1 u	—		58,80	1	—	
32,36	1 u	—		65,65	1	—	
37,79	1	—		69,16	1	—	
40,55	1	—		72,05	2	71965	2
41,47	1	—		74,78	1	74,707	1
41,63	1	—		81,89	2	81,810	1 u
49,88	1	—		85,38	1	85,308	1 u
51,39	1	—		97,70	1	—	
52,69	1	—		97,85	1	—	
54,58	1	—		97,97	1	—	
55,32	1	—		98,37	1	—	
64,50	1	—		2505,20	1	—	
72,18	1 u	—		08,74	1	—	
72,37	1	—		09,65	1	2509,573	1
73,20	1 u	—		13,40	1	—	
80,53	1	—		14,69	1	—	
83,60	1	—		15,71	1	—	
87,25	1	—		17,50	1	17,471	1
89,30	1	—		17,89	1	—	
94,85	1	—		18,35	1	—	
95,34	1	—		24,32	1	—	
97,68	1 u	—		24,94	2	24,822	1
98,17	1 u	—		29,23	1	—	
2403,69	1	—		29,94	1	—	
05,95	1	—		36,95	1	—	
08,49	1	—		38,56	1	38,460	2
15,40	1	—		40,58	2	40,461	1
16,63	1 u	—		42,80	1	42,673	1
16,95	1 u	—		42,88	1	—	
20,35	1	2420,278	1	43,46	1	—	
20,63	1	20,764	1	45,43	1 u	—	
20,79	1	—		48,35	3	48,240	2
—		21,735	1	49,35	1 u	—	
29,70	1	29,514	1	50,29	1	—	
30,53	1	30,449	1	50,94	2	50,858	1 u
30,65	1	—		—		51,357	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
2552,97	1	—		2637,45	1 u	—	
53,77	1	—		37,58	1 u	—	
59,03	1	—		38,40	2	2638,308	3
61,77	1	—		38,83	2	38,765	3
64,85	1	—		39,44	1	—	
67,16	2	2567,061	1	40,37	1	40,281	1
72,46	3	72,344	2	41,11	3	40,993	2
73,44	1	—		43,89	1	—	
74,51	1	—		44,43	2	44,357	2
78,84	2	78,775	1	45,86	1	—	
79,51	1	—		46,56	2	46,491	2
82,26	2	82,166	2	47,34	1	47,252	1
82,35	1	—		49,33	1	49,251	1
86,02	1	—		49,56	2	49,465	5
92,07	2	91,985	1	50,78	1	—	
93,72	1	—		53,45	2	53,355	1
93,80	1	—		55,13	3	55,036	5 u
94,10	1	—		56,00	1	55,937	1
95,50	2	95,412	1	56,54	1	—	
96,85	1	96,780	1	56,63	1	—	
97,33	1	97,238	1	58,18	2	58,116	2
97,44	1	—		58,98	1	—	
97,75	1	—		60,67	2	60,578	2
99,75	1	99,647	1	62,92	1	—	
2600,47	1	—		63,44	1	—	
01,47	1	—		65,18	2	65,098	1
01,80	1	2601,699	1	65,59	1	—	
01,90	1	—		66,84	1	—	
02,90	1	02,806	1	70,41	2	70,327	1
03,42	1	—		71,5	1 u	—	
05,17	1	05,087	1	71,99	1 u	—	
07,48	2	07,384	2	72,95	2	72,848	2
08,97	1	—		73,36	2	73,276	1
10,35	1	—		73,94	1	—	
11,30	2	11,209	1	78,75	1	78,672	1
11,75	1	—		79,93	3	79,857	5
12,41	1	—		81,50	1	—	
13,20	2	13,095	2	81,65	1	—	
13,84	1	—		82,72	1	82,628	1
15,47	2	15,399	1	83,34	2	83,240	2
16,02	1	—		84,24	2	84,153	3
16,85	2	16,792	1	85,70	1 u	—	
17,92	1	—		86,02	1 u	—	
19,43	1	19,348	1	88,08	2	87,997	1
20,95	1	—		88,73	1	88,647	1
21,19	2	21,080	1	89,28	1 u	—	
27,65	2	27,558	1	90,84	1	—	
28,81	2	28,747	2	91,93	1 u	—	
29,03	1	28,965	1	92,28	1 u	—	
29,94	2	29,852	3	92,74	1 u	—	
31,59	1	31,508	1	93,16	1	93,048	1
34,84	1	—		93,65	1	—	
34,94	1	—		96,15	2	96,077	1
35,29	1	—		97,90	2	97,808	1
35,66	1	35,572	1	99,18	1	—	
36,75	2	36,674	1	2700,30	2	2700,215	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
2700,83	1	2700,758	1	2752,26	1	—	
01,16	2 d?	01,033	1	54,45	1	2754,301	1
01,53	2	01,420	2	55,46	1	55,374	1
02,72	1	—		56,21	1	56,075	1
02,88	1	—		56,36	1	—	
03,10	1	—		57,19	1	—	
05,33	1	05,251	1	58,40	1	—	
06,20	2	06,118	1	58,75	1	58,640	1
—		06,514	1	59,37	1 u	—	
09,33	1	09,247	1 u	59,69	1	59,590	1
09,62	1	—		60,12	1	60,010	1
10,84	1	10,745	1	61,65	2	61,537	2
12,04	1 u	—		62,83	2	62,703	1
12,80	1 u	—		63,15	2	63,029	1
13,17	1 u	—		63,71	2	63,624	2
13,57	1	13,515	1	64,05	2	63,936	1
15,24	1	15,179	1	65,20	1	—	
15,65	1 u	—		66,36	2	66,261	1
17,20	1	17,170	1	—		66,404	5 u
17,40	1	17,360	2	66,84	1	66,725	1
17,84	1	—		67,34	1	67,228	1
18,73	1	—		68,20	1	—	
20,26	2	20,188	1	68,97	1	68,867	1
24,49	1 u	24,351	1	69,92	1 u d	69,766	1
25,23	2	25,155	2	71,46	1	71,366	1
26,04	1	25,954	1	71,88	1 u	—	
26,71	1	—		—		73,782	1
27,05	1	26,984	1	73,99	2	73,880	1
28,40	1	—		74,53	1	74,403	1
28,79	2	28,711	1	75,52	2	75,408	3
29,20	2	29,137	1	75,62	1 u	75,552	1
29,75	2	29,692	1	77,90	2 d?	77,759	1
32,94	2 v	32,887	2	—		77,864	1
33,31	1 u	33,239	1	79,57	2	79,484	2
33,46	2	33,394	1	80,15	2	80,045	3
33,90	1	33,841	1	81,13	1	81,003	1
35,21	1	35,164	1	83,24	1	83,141	1 U
35,74	1	—		84,15	1	84,016	1
35,95	1	—		85,10	2	84,999	2
36,99	1	36,964	1	86,19	1	—	
37,39	1	—		87,94	2	87,841	2
37,95	1	—		89,01	2	88,918	1
41,05	1	—		89,21	1	89,138	1
42,47	1	—		90,15	1	90,020	1
42,72	1	—		90,45	2	90,317	1
43,15	1	43,072	1	93,08	2	92,971	1
43,25	1	—		96,18	1	—	
43,79	2	43,716	1	96,91	1	—	
45,17	2	45,093	1	—		97,937	1
45,46	2	45,391	1	98,10	2	98,024	1
46,41	1	46,307	1	98,81	1 u	—	
46,96	1	—		—		2801,474	1
48,56	1	48,502	1	2801,62	2	01,545	1
50,25	1	—		02,48	1	02,365	1
50,90	1 u	—		03,25	1	03,142	1
51,59	2	51,473	1	03,8	1 u	—	

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
2806,20	1 u	—		2848,31	2	2848,236	5
07,45	1	2807,366	1	—		48,376	1
07,85	2	07,761	3	49,44	2	49,378	2
08,49	2	08,382	1	50,89	1	50,784	1
09,50	1	—		50,96	1	50,892	1
10,05	1	09,962	1	51,29	1	51,176	1
10,53	1	10,444	1	—		52,126	2
10,76	1	—		53,01	1	—	
11,60	1	11,517	1	53,28	1	53,229	1
12,2	1 u	—		54,95	1	54,870	1
14,15	1 u	—		56,15	1 u	—	
15,64	1	15,546	1	56,50	1 u	—	
15,99	1	15,916	1	56,65	1 u	—	
16,27	2	16,163	5	56,90	1 u	—	
17,02	1	—		—		58,239	1
17,56	2	17,446	1	—		58,737	1
—		17,504	1	59,21	1	—	
18,39	1	18,306	1	59,64	1	59,575	1 u
—		18,965	1	60,50	1 u	—	
20,75	1	20,634	1	62,90	1	62,843	1
22,17	1	22,040	1	—		63,328	1
22,55	1	22,435	1	63,90	1	63,812	1
22,97	1	22,869	1	64,39	2	64,315	1
23,39	1	—		64,74	2	64,657	1
24,50	1	—		65,18	1	65,116	1
25,76	1	—		65,67	1	65,623	1
26,11	1	26,000	1	66,74	1	66,697	1
26,30	1 u	—		67,12	1	67,058	1
26,63	2	26,556	5	69,67	2	69,576	1
26,81	1	26,749	1	70,26	1	70,185	1
27,83	1 u	27,749	1	71,01	1	70,918	1
28,05	1 u	—		71,28	1	71,195	1
28,88	1	—		71,60	2	71,516	5
29,90	1	29,794	1	71,98	1	71,902	1
—		29,805	1	72,95	1 u	72,888	1
30,00	1	29,946	1	73,74	1	73,648	1
31,10	1	—		76,61	1	76,542	1
—		31,375	1	76,98	1	76,901	1
32,10	1	31,968	1	78,45	1	78,387	1
34,51	1	34,403	1	79,14	1	79,049	1
34,88	1	—		81,82	1	—	
35,45	1	35,334	1	82,66	1	82,553	1
36,01	1	35,913	1	84,70	1 u	—	
36,09	1	—		85,86	1	85,739	2
37,07	1	36,967	1	86,70	2	86,607	2
37,44	1	—		87,72	1	87,624	1
38,01	1	37,910	1	88,64	1	88,535	1
38,61	1	—		88,73	1	—	
39,68	1	39,588	1	89,98	1	89,842	1
—		39,984	2	90,6	1 u	—	
41,37	1	—		91,12	2	91,005	5
42,25	2	42,152	2	91,40	1	91,274	1
42,48	2	42,370	1	92,70	1	92,572	1
43,00	1	—		92,97	1	92,814	2
43,83	1	—		93,36	1	93,230	1
44,50	2	44,392	2	94,59	2	94,457	3

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
2895,10	1	2894,954	1	2942,97	1	2942,856	1
96,56	1 u	96,439	W1 ?	—		44,215	2
97,07	1	96,978	1	44,81	1	—	
97,74	1	97,634	2	—		44,823	1
98,49	1	—		45,50	1	45,432	1
98,76	2	98,653	2	45,76	2	45,674	3
99,15	1 u	—		46,13	2	46,012	2
2900,46	1 u	—		46,51	1	46,422	1
00,87	1 u	2900,796	1	—		46,985 W ?	1
02,34	1	02,250	1	—		47,283	1
02,73	1	02,635	1	—		50,958	1
03,18	1	03,071	2	51,57	1	51,449	1
05,36	2	05,271	3	53,67	1	53,563	1
06,15	2	06,067	1	—		54,168	1
07,21	1	07,121	1	—		55,839	1
07,60	1	—		56,18	1	56,057	2
07,88	1	07,790	1	—		56,664	1
08,26	1	08,168	1	—		56,910	1
09,20	2	09,124	5	57,90	1 u	57,748	2
11,87	1 u	11,776	1	—		57,854	1
12,00	2	11,924	5	—		58,022	1
—		13,339	1	—		58,626	1
13,61	2	13,528	2	59,61	1	59,477	1
15,36	1	15,266	1	59,97	1	59,807	1
15,46	1	15,386	2	60,40	1 u	60,241	1
16,19	1	16,112	2	61,45	1	61,316	1
18,49	1	—		63,04	1	62,886	2
18,95	1	18,835	3	63,94	1	63,797	3
19,30	1	19,213	1	—		64,350	1
19,47	1	19,385	1	65,07	1	64,963	1
—		20,269	1	65,40	1	—	
22,00	1 u	21,901	1	—		66,697	1
—		23,229	1	70,22	2 (Fe)	—	
23,51	2	23,398	5	—		71,568	1
24,40	1	24,326	1	—		71,914	1
24,88	1	—		72,74	1	72,615	2
25,48	1	—		73,10	1	72,968	2
—		30,068	1	75,53	1	75,401	1
30,54	3	30,404	2	75,65	1 u	—	
—		30,504	5	77,39	1	77,268	2
—		30,772	1	77,60	1	77,477	1
31,20	1	31,085	1	—		77,768	1
32,20	1	32,091	1	78,40	2	78,285	2
—		33,422	1	79,43	1	—	
34,40	2	34,300	5	—		79,699	1
34,96	1	34,841	1	80,00	1 u	79,865	1
35,28	1 u	35,192	1 v	80,72	1 u	—	
36,59	1	36,507	2	81,68	2	81,519	2
37,75	1	37,668	2	82,26	1	82,132	1
—		38,304	1	83,17	1	83,043	1
38,87	1	—		83,97	2	83,800	1
40,14	1	40,023	1	85,30	1	85,163	1
—		40,102	1	—		85,454	1
41,09	1	40,981	2	85,96	1	85,844	1
—		41,226	1	—		86,159	1
—		42,592	1	88,04	2	87,925	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
2988,35	2	88,231	1	3043,97	1	3043,903	1
88,80	2	88,683	1	44,80	1	44,733	1
89,92	2	2989,806	1	45,13	1	—	
92,44	1	—		45,30	1	45,236	1
92,96	1	92,847	1	46,90	1	46,812	2
93,66	1	93,520	1	47,16	1	47,123	1
96,65	1 u	—		47,40	2	47,319	2
97,54	1	—		47,94	1	47,824	1
98,26	1	98,150	1	49,43	1 u	—	
—		98,390	1	—		49,695	1
3000,34	1	3000,240	1	50,33	1 u	50,220	1
00,55	1	—		—		50,821	1
01,00	1	—		52,65	1	52,564	1
01,06 Fe?	1	—		53,13	1	—	
01,55	1	01,449	1	53,40	1	53,299	1
02,34	2	02,220	2	53,74	1	53,629	1
02,86	1	—		55,40	2	55,325	2
03,29	1	03,179	1	55,84	1	—	
04,26	1	—		56,82	1	56,744	1
—		04,462	1	57,66	2	57,560	1
07,80	1 u	07,726	1	58,69	1	58,600	1
08,23	2	—		59,80	1	59,704	1
—		09,143	2	—		60,374	1
09,75	1 u	—		60.89	1	60,783	1
10,39	2	10,276	1	61,07	1	—	
11,66	1	11,570	1	61,71	2	61,595	1
13,51	2	13,399	1	62,55	1	62,450	1
13,90	3	13,761	3 u	64,40	3	64,277	2
—		13,944	1	64,6	1 u	64,555	1
—		14,606	1	65,18	3	65,044	2
14,80	2 d?	14,694	1	66,50	1 Va?	66,408	1
—		14,783	1	—		67,653	1
16,88	1	16,782	1	68,11	2	68,003	2
—		17,455	1	68,75	1	68,651	1
—		21,555	1	69,13	2	69,062	1
—		22,616	1	69,61	1	69,516	1
23,12	2	23,003	1	69,90	1	69,796	1
23,80	1	—		70,09	1	69,970	1
25,11	2	24,005	1	71,03	2	70,900	1
27,86	1	27,779	1	71,55	2	71,441	2
31,30	1	—		73,50	1	73,383	1
32,65	1 u	32,558	1	74,50	3	74,373	3
33,35	1 u	33,246	1	75,05	1	74,934	1
33,60	1 u	—		75,75	1	75,593	1
—		34,124	2	76,96	1	76,852	1
35,05	1 u	34,932	1	77,50	1	77,449	1
35,44	2	35,339	1	77,78	1	—	
36,40	2	36,315	1	78,10	1	—	
38,87	1	—		78,37	1	78,279	1
—		39,146	1	80,00	2	79,892	1
39,91	2	39,831	1	80,52	2	80,409	1
41,81	2	41,701	5 r	—		80,637	1
43,06	1	—		81,27	1	81,163	1
43,14	1	—		82,06	1	81,958	1
—		43,460	1	84,35	1	84,246	1
43,80	1	43,707	1	85,71	3	85,620	5

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3086,47	1	3086,368	1	3123,73	1	3123,613	1
86,98	1	—		25,15	1 u	25,034	1
87,73	2	87,625	2	27,13	1 u	—	
—		88,130	1 r	28,98	1	—	
88,44	1	88,322	1	29,45	1	—	
—		88,702	1	31,33	1 u	31,201	1
89,24	2	89,133	2	32,70	30 R	32,591	10 R
89,84	2	89,710	2	—		33,398	1
90,76	1	—		33,95	1	33,839	1
91,96	1	91,844	1	34,63	1	34,563	1
92,21	2	92,081	1	35,69	1	35,606	1
92,83	2	—		36,00	2	35,896	1
93,49	1	—		—		36,411	1
93,80	1	93,688	2	36,52	2	36,473	1
93,93	1	—		36,86	2	36,748	1
94,80	3	94,664	2	37,95	1 u	37,849	1
95,81	1	95,704	1	38,45	1	38,361	1
97,31	2	97,213	1	38,80	1	38,718	1
97,50	1 u	97,391	1	39,97	2	39,876	1
—		97,699	1 u	40,75	1	40,641	1
98,57	1	98,472	1	42,86	2	42,755	1 u
99,27	1	99,158	1	43,13	1	43,053	1
99,66	1	—		44,01	1	43,905	1
3100,04	2	—		44,42	2	44,339	1
01,00	2	3100,876	1	44,70	1	44,612	1
—		01,217	1	44,92	1	44,807	1
01,45	3	01,345	2	45,37	2	45,290	1
02,00	1	—		45,99	2	45,913	1
04,02	1 u	—		46,78	2	—	
04,15	1 u	—		47,44	3	47,350	3
04,51	1	04,390	1	48,12	1	48,043	1
06,46	2	06,342	3	51,79	1	51,628	1
—		06,458	1	52,93	2	52,815	1
07,00	1 u	—		55,07	1	—	
07,35	1	07,253	1	55,35	2	55,189	1
08,10	1	—		55,76	2	55,648	1
08,20	1	—		56,61	2	56,506	1
10,75	1	10,651	1	57,12	1 u	56,832	1
11,34	2	11,231	1	58,28	10 R	58,156	5 R
12,23	1	12,125	5 u	59,05	1	58,943	1
13,12	1	—		59,45	2	59,343	1
—		13,480	1	60,37	1	—	
13,8	1 u	—		60,60	1	60,498	1
15,00	1	14,881	1	62,12	1	62,064	1
15,43	1	15,228	1 u	62,81	1	62,601	1
15,83	1	15,734	1	62,93	1	62,812	1
16,18	1	16,097	1	63,42	1	63,289	1
16,80	1	16,362	1	64,01	2	63,900	1
17,64	1	17,542	1	64,63	3	64,526	3
18,89	1	18,811	1	66,90	1 u	66,774	1
19,93	1	19,814	1	67,30	1 u	—	
20,85	1	20,668	1	67,72	1 u	67,585	1
22,14	1	21,997	2	68,09	1	67,984	1
22,87	1	22,761	1	69,29	1	69,158	1
23,16	1	23,037	1	70,46	20 R	70,333	10 R
23,49	1	23,368	1	71,50	1	71,368	1 u

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3172,15	1	3172,020	1	3210,77	1 d	10,650	1
72,50	2	72,364	1 —	11,12	2	10,962	3
72,89	2 d?	72,735	2	11,66	1	—	
—		72,837	1 ⌣	12,76	2	12,586	1 u
—		74,423	1 -	13,47	2	3213,313	1
74,80	1	74,672	1 -	14,59	2	14,434	1
—		75,030	1 -	15,20	2	15,071	5 r
75,64	3 d	75,582	2	15,42	1	15,278	1 u
76,40	1	—		16,57	1	—	
76,93	2	—		16,90	1	16,775	1
78,02	2	77,901	1 —	18,65	2	18,506	1 u
79,44	2	79,321	1 u	19,40	1	—	
79,90	2	79,776	1	19,63	1 u	—	
80,53	1	—		21,01	2	20,855	1
80,95	1	—		21,89	2	21,734	5
82,11	1	81,981	1 —	23,64	2	23,491	1
83,15	2	83,029	3	24,55	1	—	
83,44	1	83,315	1 _	26,91	1	—	
84,17	1 u	—		28,36	3	28,206	3 r
84,55	1 u	84,397	1	28,82	1	—	
84,71	2	84,570	1 r —	29,06	1	—	
85,23	2	85,098	5 r	29,93	3	29,795	2 r
85,82	2	85,705	2 u	30,65	1	—	
86,49	1	—		30,92	1	—	
87,39	1	—		31,25	1	—	
87,77	2	87,582	1 ⌣	—		31,423	1 u
—		87,679	1 -	—		31,541	1
88,20	2	88,092	1 -	32,40	1	—	
88,51	2	88,399	1 _	32,75	1	—	
89,37	1	89,287	1 _	32,87	1	—	
89,88*	1	—		33,33	4	33,135	3 r
90,36	1	90,223	1	34,30	1	34,176	1
91,15	1	91,019	1	35,00	1	—	
91,64	1	—		35,54	2	35,382	3
92,24	1	—		36,00	1	—	
92,92	2	—		36,54	1	—	
94,11	20 R	93,969	10 R	37,21	4	37,07	3 r
—		94,09	3 u —	38,13	2	37,984	1
94,99	1	94,872	1 u —	39,86	1	—	
95,33	1	—		40,63	2	40,492	2 r
96,09	2	95,954	3	40,82	1	40,712	1
96,70	1	—		41,56	1	—	
97,30	1	97,176	1	44,62	2	44,470	1
98,53	1	—		45,07	1	—	
98,99	2	98,849	1	46,09	2	45,923	1
3200,32	2	3200,210	1	46,45	1	—	
00,82	1	—		47,76	3	—	
01,02	2	00,890	1 _	49,33	1	—	
01,60	1	01,492	1	50,09	2	49,927	1
02,23	2	02,126	1	50,90	1	—	
—		04,297	1 u ⌣	51,49	1	51,360	1
05,39	2	05,212	3 r	51,81	2	51,646	1
05,70	2	05,535	1 -	52,08	1	—	
06,08	3	05,880	5 r	53,67	1	—	
08,98	10	08,838	10 u	53,94	1	—	
10,51	1	10,47	2 r U	—		54,593	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3254,83	2	3254,682		3287,90	1	—	
55,27	1	—		89,12	4	3289,016	10 r
55,92	1 u	—		—		89,185	1 u
56,34	3	56,209	5 r	90,00	3	89,839	2
56,85	1	56,849	1 u	90,58	1	90,542	1
58,83	1	—		—		90,695	1
59,30	2	59,160	2	90,99	4	90,823	5 u
59,69	1	59,539	1	91,74	2	91,594	1
60,33	1	—		92,45	2	92,314	1
60,65	2	60,486	2	—		92,48	U
61,33	1	—		—		92,825	1
61,96	1	61,800	1	—		92,963	1
—		62,354	2	93,82	2	93,659	1
62,80	3	62,624	3	94,00	1	93,848	1 u
63,20	1	—		95,00	2	94,850	2
63,99	2	63,830	2 r	95,33	1	95,18	1 u
64,59	3 d?	64,399	5	95,59	2	95,437	1
65,29	2	—		96,58	2	96,405	1
—		65,138	1	97,41	1	—	
—		66,028	1 u	97,70	1	97,547	1
66,32	2	66,158	1	97,81	1	—	
66,45	2	66,283	1	99,22	1	99,061	1
67,26	2	67,119	1 u	99,94	1	—	
67,77	1	67,637	1 u	3300,82	1	3300,685	1
68,33	2	—		01,85	1	01,713	1
71,04	3	70,895	3	02,6	1 u	—	
71,79	1	71,665	1	03,25	1	—	
—		72,543	1	03,51	3	03,344	3
73,00	1	—		04,08	1	03,94	1 u
73,20	1	—		04,39	3	04,226	3
—		73,964	10 R	05,72	3	05,564	4
75,70	1	—		06,10	3	05,907	2
76,17	1	76,072	1	06,80	2	06,653	1
76,49	1	76,33	1 u	07,28	3	07,124	5
76,95	1	—		—		08,791	1
77,26	1	—		09,54	1	—	
—		78,190	1 u	—		09,612	1 u
78,76	1	—		10,19	1	10,053	1
79,57	2	79,446	1	10,53	1	—	
80,41	1	—		10,94	2	10,774	3
—		80,683	5	11,50	1	—	
81,20	2	81,065	1 u	12,50	2	12,331	2
81,49	1	—		13,10	1	—	
—		81,467	1 u	13,50	1	—	
82,60	1	82,334	1 u	13,76	1	13,627	2
—		82,714	1 r	14,01	1	13,899	1
83,50	2	83,366	1	16,65	1	—	
84,38	1	—		—		17,223	1
84,71	1	—		18,20	1	—	
85,16	2	85,026	5	18,51	1	—	
85,50	2	85,354	5 r	19,35	1 u	—	
86,12	1	—		19,71	2	19,594	1
86,81	1	—		—		19,680	1
87,08	1	—		19,93	2	19,793	2
87,34	1	87,203	1	20,44	1	20,290	1
87,54	2	87,381	3 r	21,05	1	20,902	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3322,40	1	3322,302	1 u	3356,50	1	3356,463	3
23,29	1	—		57,82	1 u	—	
23,64	1	—		58,26	8	58,130	10
24,12	4	23,952	3	59,34	1	59,201	1
25,27	1	25,139	1	59,66	1	—	
25,47	1	—		—		59,814	U
25,84	4	25,682	10	61,52	4	61,371	10 r
26,27	1	—		61,99	1	—	
27,46	4	27,308	10 r	—		62,119	1
27,80	1	27,668	1	62,51	3	62,370	1
28,69	1	—		62,90	1	62,727	1 u
29,15	2	29,041	1	63,98	8	63,776	5 u
29,28	1	29,215	1	64,98	1 u	—	
—		29,639	1	65,51	1	—	
31,54	2	31,409	1	65,68	1	65,476	1 U
32,80	1	—		67,29	1	—	
33,06	1	—		67,50	1	67,404	1
33,48	1	33,342	1	67,75	1	67,636	1
35,11	1	34,967	1	68,10	1	67,964	1
35,22	1	35,084	1	68,26	1	—	
—		35,227	1 u	69,38	2	69,255	1
35,64	1	—		70,07	1	69,938	1
36,20	1	36,086	1	—	1	70,51	1 U
—		36,192	1 u	72,20	1	—	
36,66	2	36,511	1	73,05	1	72,922	1
—		36,565	1 u	73,27	1	73,131	1
37,58	1	—		73,95	2	73,820	1
38,26	1	—		74,74	1	—	
38,57	1	38,437	1	74,85	1	—	
39,50	1 u	—		74,95	1	74,911	1
—		39,523	1 u	75,35	2	75,226	2
40,34	3	40,174	5	75,76	2	75,651	2
42,02	1	—		76,88	1	76,783	1
—		43,076	1 u	77,05	1	—	
43,91	2	43,729	1	77,75	1	—	
44,90	6	44,750	10	78,31	2	78,198	2
—		45,348	1 u	78,59	2	78,462	1
45,69	1	45,583	1	—		79,758	1
46,55	1	46,412	2	—		79,971	10
—		46,853	1	80,20	5	—	
47,17	6	47,018	6	—		80,212	1
—		47,273	1	—		80,576	1
77,92	1	—		—		80,813	1
48,20	1	48,081	1 u	81,26	1	81,118	1
—		48,684	1	—		81,230	1 u
49,33	2	49,200	1	—		81,669	1 u
50,16	1	—		81,93	1	81,767	1
50,50	3 d	50,306	3	82,45	2	82,292	2
51,28	1	—		82,66	4	82,487	5
51,67	1	—		83,71	1	83,560	1
53,50	1	—		—		84,190	1 u
53,65	1	—		84,80	6	84,617	10 u
54,26	2	54,135	1	85,36	1	85,246	1
54,63	1	—		86,00	2	85,878	1
54,93	1	54,771	1	—		86,313	1 u
55,15	3	55,001	1	87,90	2 d	87,750	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3388,33	1	—		3423,45	1	3423,321	1 u
88,56	1	3388,453	1	—		23,716	1
88,85	1	88,732	1	24,74	2	24,603	4
89,05	1	88,957	1	24,92	2	24,759	5
89,92	2	89,800	2	25,32	2	25,138	1
90,25	1 u	90,106	1	—		25,201	1
91,20	1	91,054	1	25,64	2	25,482	3
91,67	1	91,535	1	26,15	2	26,007	3
—		91,856	1	26,93	2	26,794	3
92,31	2	92,172	2	27,65	1	27,502	1
—		92,991	1	28,05	2	27,906	1
93,80	2	93,653	3	28,99	1	—	
95,75	1	95,613	1	30,36	1	30,232	1
96,70	1	—		31,81	1	—	
96,96	1	96,827	1	33,05	2	32,876	2
97,10	1	—		—		33,087	1
97,83	2	97,689	3	33,55	1	33,385	2
99,03	1	—		34,20	2	34,054	10 u
3400,26	1	—		34,64	1	34,506	1
02,41	1	—		34,92	3	34,792	6 r
02,95	1	3402,657	1	35,40	1	35,262	1
—		02,808	1	35,57	3	35,453	2
03,48	2	03,354	1	37,00	1	36,898	1
04,50	4	04,348	2 u	37,34	4	37,216	8 u
04,99	1	04,872	1 u	38,97	2	38,874	5
05,33	1	05,207	1	39,22	1	39,120	1 u
05,75	1 u	—		39,32	1	39,234	1
06,10	5	05,934	10 r	39,66	1	39,561	1
07,44	1	—		39,96	1	—	
07,73	1	07,642	1	41,28	1	41,204	1 u
08,75	1	—		41,61	2	41,449	5
09,96	1	—		42,01	1 u	41,877	1
11,23	1	11,196	1 u	42,80	2	42,671 ?	Fe ?
12,16	1	12,025	1			676 Burns	2
12,43	1 u	—		43,42	3	43,269	5
13,50	2	13,372	1	45,13	2	45,042	1
13,81	2	13,661	1	45,36	2	45,265	1
14,24	1 u	—		—		45,411	1
14,91	1 Ni ?	14,768	2	45,90	1	45,813	Mn ?
15,04	1	—				817 Fuchs	1
15,40	1	15,280	1	46,20	1	46,087	1
15,75	1	15,641	1	—		46,267	1
16,16	1	—		47,29	10	47,128	10 u
16,26	1	16,149	1	48,05	1	—	
16,70	1	—		48,34	1	—	
16,80	1	16,716	1	48,65	1	—	
17,63	1	17,520	1	—		48,859	1 u
18,48	1	18,347	1	—		48,973	1
18,69	3	18,523	8	49,20	4	49,079	5
19,09	2	18,961	1	49,73	1	49,643	1
19,82	1	—		49,98	2	49,860	2
20,21	3	20,042	5	50,98	1	50,811	1 u
21,41	3	21,252	5	51,90	2	51,757	3
21,95	1	—		52,74	2	52,610	3
22,47	2	22,313	4	53,52	1	—	
23,15	1	—		53,63	1	53,497	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3454,36	2	3454,230	2	3485,64	1	3485,482	1
54,64	1	—		86,10	2	85,929	3
56,27	2	56,158	3	87,47	1	87,336	1
56,53	4 d?	56,391	10	87,65	1	—	
—		56,524	2	89,56	1	89,424	1 u
57,50	1	—		90,44	1	90,261	1
58,27	2	58,157	1 v	91,30	1	—	
—		58,466	1	91,50	1	—	
—		59,064	1	—		91,770	1
60,05	2	59,926	Fe?	91,99	2 d	91,873	1
		922	Burns 3	93,00	1	92,827	1
60,39	2	60,231	1	93,09	1 Ni?	—	
—		60,627	1	93,48	2	93,337	2
60,92	3	60,785	5	95,14	1	—	
61,63	1	—		96,83	2	96,703	1
61,98	1	61,661	2	98,20	1	98,050	1
62,85	1	62,515	1	99,05	1	98,924	1
63,73	1	63,571	1	99,36	1	99,200	1
—		63,620	1	3501,46	1 u	—	
63,95	1	63,825	1	02,10	1 u	—	
64,94	1	—		02,50	1	3502,367	1
65,27	1	65,107	1	—		02,670	1
65,80	2	65,667	2	03,65	1	03,506	1
65,99	2	—		04,60	4	04,415	10
66,34	1	—		—		04,623	1 u
66,96	2	66,830	8	05,45	2	05,317	2
67,09	2	66,969	1	05,66	1 u	05,566	1
67,99	2	67,860	3	—		06,168	1
68,65	1	68,524	1 r	—		06,376	1 v
68,97	1	—		07,16	1	—	
69,07	1	—		07,44	1	07,292	1
69,36	2	69,224	3	08,25	3	08,117	5
69,76	1	69,639	1	08,60	1	—	
70,35	1	—		10,12	1	—	
70,70	1	70,565	1 u	10,92	2	10,780	1
71,07	2	70,927	2	11,93	1	—	
71,74	1	71,584	1	13,86	2	—	
—		72,553	1	14,36	1	—	
73,35	2	73,220	1	14,90	2	—	
74,10	1	—		15,27	1	15,057	2
74,35	1	—		15,91	1	—	
74,44	1	—		17,69	3	17,550	2
74,78	1	74,647	1	18,35	3	18,215	2
75,19	2	75,037	2	18,69	1	18,570	1
75,65	1 u	—		—		19,661	1
—		76,000	1 u	20,49	1	—	
76,96	1	—		20,73	1	—	
77,68	1	—		21,17	1	21,047	1
79,59	3	79,431	3	21,28	1	21,178	1
—		79,917	1	21,57	3	21,415	5
80,25	2	80,095	2	22,48	2	22,371	1
81,94	2	81,793	1	23,45	1	23,178	1
82,58	3	82,348	2	24,32	3	—	
—		82,402	1	24,74	3	24,651	2
83,81	2	83,677	2	—		24,978	3
84,02	2	83,844	1	25,62	3	—	

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3526,06	1	3525,943	1	3560,26	2	3560,121	1
26,44	1	—		61,04	1	—	
26,66	1	26,544	1	61,33	1	61,169	1
27,49	1	—		61,42	1	61,268	1
28,87	1	28,628	u	—		61,367	1
29,50	1	—		61,81	1	61,660	1
30,94	1	—		62,25	2	62,106	2
31,41	2	—		62,96	1	—	
31,7	1 u	—		63,32	3	63,143	5
—		33,513	1	63,90	2	63,757	1 u
34,10	1	—		64,45	2	64,293	3
34,83	2	34,691	1	—		64,927	1
35,40	1	—		66,20	2	66,062	3 u
—		35,515	1	66,55	1 u	66,316	1
35,98	1	—		—		66,378	1
36,27	1	—		66,90	1	66,751	1
37,42	3	37,274	5	67,21	1	—	
39,05	1	38,928	1	67,64	1	—	
39,24	1	39,047	1	67,90	1	67,742	1
39,62	1	39,470	1	68,22	1	68,069	1
40,14	1	40,016	1	68,30	1	68,190	1
40,34	1	40,213	1	68,66	1	—	
40,59	1	40,461	1	69,04	1	—	
40,72	1	40,577	1	69,66	1	—	
42,30	5	42,171	3	70,33	1	—	
42,90	1	42,782	1	70,65	1	70,466	1
43,25	1	43,120	1	70,82	2	70,648	1
43,80	1 u	—		71,41	2	71,262	1
—		43,936	1	71,96	1	—	
44,74	1	—		73,69	1	—	
45,02	1 u	44,908	1	74,05	3	73,888	5
—		45,513	1	74,61	2	74,459	1
47,25	1	—		75,77	1	75,609	1
47,54	1	47,411	1	75,86	1	75,721	1
48,01	1	47,889	1	76,31	1	76,178	1
48,58	1 u	48,443	1 u	76,99	1	—	
48,85	1 u	48,729	1	77,52	1	—	
49,25	1	—		78,06	1	—	
51,10	1	50,966	1	78,34	1	—	
51,74	1	—		80,70	2	80,545	3
52,51	1	52,403	1	81,15	1	—	
52,86	2	52,720	2	—		81,804	2
53,99	1	—		82,02	4	81,886	1
54,34	2	54,195	1	82,47	1	82,313	1
55,56	2	55,440	1	82,83	1	—	
55,77	1	55,647	1	83,30	1	83,153	1
—		56,333	1	84,04		—	
56,84	1	—		84,41	2	84,262	1
57,09	1	—		85,70	1	85,577	1
57,60	1	57,459	1	86,19	1	—	
58,23	2	58,100	5	87,00	1	86,865	1
58,34	1	58,228	1	89,08	2	88,949	2
58,96	1	58,794	1	90,45	1	90,309	1
59,40	1	59,249	1	90,90	2	90,740	5
59,70	1	—		91,54	1	91,406	1
—		59,882	1	92,15	2	92,019	3

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3592,87	1	—		3635,25	2	3635,145	2
94,68	1	3594,551	1	35,58	3	35,430	10
94,98	1	94,873	1	35,73	2	35,612	1
95,20	1	—		36,95	1	—	
95,69	2	95,558	1 u	37,63	2	—	
95,82	2	95,708	1	38,32	2	38,210	2
96,25	1	96,118	1	38,60	1 u	—	
96,47	1	96,354	1	39,12	1	—	
97,00	1	96,870	1	39,66	1	—	
97,50	1	97,372	1 u	40,78	2	40,618	
99,02	3	98,888	5	—		40,915	1
99,65	1	—		41,11	2	40,987	1
99,95	1	99,836	1	41,54	1	—	
3600,40	2	3600,207	1	41,95	1	41,819	1
—		00,288	2	42,37	1	42,204	2
00,87	1	00,742	1	42,56	1	42,421	1
02,00	1	—		42,89	1	42,726	1
02,61	1	—		43,6	1 u	—	
03,11	3	02,944	5	44,45	1	—	
03,77	1 u	03,592	1	45,74	1 u	—	
03,87	1 u	03,727	1	47,01	1	46,873	1
04,22	2	04,076	2	—		48,381	1
04,70	1	04,570	1	48,77	2	48,606	2
05,17	1	—		50,34	1 u	—	
05,55	1 u	—		50,74	1	—	
06,40	1 u d	06,295	1	51,25	1	—	
07,55	1	—		51,52	2	—	
08,52	3	08,374	3	53,84	1	—	
09,65	2	—		54,04	1	—	
10,77	1	—		54,73	2	54,581	3 u
11,34	1	—		55,20	1	—	
12,16	2	11,998	2	—		55,862	1 u
12,61	2	12,458	2	57,52	3	57,361	5
13,51	2	13,383	2	58,30	1	—	
13,80	2	—		58,50	1	58,335	1
14,43	5	14,252	10	—		59,192	1
14,85	1 u	—		59,53	4	59,362	10
15,28	1	—		—		60,918	2
15,86	2	—		61,10	2	61,083	3
16,20	1	—		61,25	1	61,186	1 u
16,98	2	—		61,95	2	61,791	2
17,32	1	—		62,33	1	62,158	1
19,49	1 Ni?	—		63,16	2	62,994	3
21,78	1	—		63,45	2	—	
22,20	1	—		—		63,666	1
22,51	1	—		—		63,892	1
23,40	3	—		63,85	1	—	
24,62	3	24,466	10	64,14	1	63,968	1
24,77	3	24,620	2	64,48	2	64,311	2
25,16	1	—		64,99	3	64,804	4
25,80	1	25,670	3	—		65,105	1
26,36	3	26,186	5	65,90	2	65,705	1
28,50	2	—		—		65,749	1
28,81	2	—		66,87	2	66,724	1
29,42	3	29,308	3	67,12	2	66,940	2
33,0	1 u	—		67,47	1	—	

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3667,84	1	—		—		3696,784	1
68,17	1	3668,010	1	3697,59	1	—	
68,46	1	68,303	1	98,31	1 u d	—	
68,66	1	68,497	1	98,68	1	98,530	1
69,51	2	69,348	1	99,26	1	—	
70,55	1	70,420	1	3700,19	2	3700,015	1
—		70,673	1	01,70	1	01,516	1
—		70,981	1	02,21	2	02,037	Fe?
—		71,185	1			032	Burns 2
71,81	1	—		12,35	1	02,181	1
72,05	1	—		02,69	2	02,489	Fe?
72,99	3	—				488	Burns 1
73,36	1	73,222	1	—		02,547	1
74,03	1	—		05,60	1 u	05,417	1
—		74,641	1	05,75	2	—	
75,05	1	—		07,33	2	07,170	2
75,53	2	75,359	1	08,20	1 u	—	
—		75,412	1	08,72	2	08,559	2
76,13	1	75,986	1 u	10,31	2	10,149	2 u
76,38	2	76,239	1	11,65	2	11,511	1
77,84	2	77,781	1	12,20	1	12,056	1
—		78,759	1	12,58	1	—	
79,12	1	—		13,10	2	12,950	2
79,36	1	79,228	1	13,61	2	13,474	2
80,34	1	80,214	1	14,70	2	14,559	2
80,81	4	80,687	5	15,35	1 u	15,170	1
81,02	1 u	—		—		15,270	1
81,45	1	—		15,80	3	15,654	3
81,70	1	81,554	1	—		15,756	1
81,88	1	81,724	2	16,20	2	16,076	3 u
82,10	1	81,955	1	—		16,769	1
—		82,428	1	17,00	2	—	
82,85	1	82,520	1	—		17,505	1
—		82,692	1	18,60	1	18,483	1
84,06	1 u	—		19,70	2	19,561	1
84,50	1	84,326	1	19,79	1	19,692	1
—		84,479	1	20,39	2	20,257	2
85,95	1	—		22,45	1	22,310	1
86,27	2	86,113	1	23,36	1	—	
86,74	1	—		23,65	2	23,506	5
87,14	1	86,965	1	23,95	2	23,815	2 u
88,13	1	87,966	1	24,47	1	24,320	1
88,45	1	88,307	1	25,32	1 u	25,225	1
89,11	2	88,974	2	25,70	2	25,560	3
90,29	1	90,120	1	—		25,816	1
90,78	2	90,592	3	26,39	2	26,227	3
92,25	2	92,081	2	—		26,321	1
92,80	2	92,645	Fe?	26,71	1	26,593	1
		645	Burns 1	28,41	2	28,295	1
—		93,099	1	—		28,341	1
—		93,236	1	—		28,398	1
93,53	2	93,373	3	28,61	2	28,499	1
94,78	1	—		—		29,537	1 u
95,13	4	94,941	8	30,68	1	30,560	1
95,69	1	—		31,78	1	—	
96,20	2	96,046	1	—		32,570	

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3732,87	3	3732,712	2	3767,90	1	3767,730	1
—		32,805	3	68,80	1	68,626	1
33,15	2	33,027	2	68,90	1	68,738	1
—		33,408	1	69,28	1	—	
33,85	1	33,747	1	70,16	1	—	
34,47	2	34,372	2	—		70,354	1
35,74	1	35,620	2	—		70,451	3
36,03	1	35,908	2	70,64	5	70,517	8
—		36,043	1	71,60	1	71,426	1
36,29	1	36,177	2	72,12	3	71,955	8
38,02	2	37,907	5	—		72,396	1
39,00	1 u	—		72,99	2	72,826	5
39,26	1 u	—		73,52	1	—	
—		39,770	1	—		73,831	1
40,67	1	40,569	1 u	—		74,700	1
40,93	1	40,765	2	75,80	1	75,644	1
—		40,973	1	76,25	1	76,100	1
41,25	1	41,125	1 u	76,71	1	76,547	1
—		41,239	1 u	77,19	1	—	
42,41	2	42,287	5 r	77,50	1	77,356	1
43,94	1	43,807	1	77,86	1	77,726	2
44,24	1	—		78,10	1	77,967	1 v
44,51	2	44,366	2 u	79,64	1	—	
45,07	1	44,942	1	79,91	2	79,772	5
45,55	1	—		80,79	1	80,620	1
46,04	2	45,902 (Fe)?		81,37	1	—	
		900 Burns	1	81,78	3	81,597	10
47,34	2	47,190	3	82,35	1	82,187	1
48,65	2	48,486	3	82,84	1	82,677	1
51,35	2	51,203	3	—		83,478	1
52,10	1	51,941	1	83,69	1	83,531	1
52,52	1	—		84,60	1 u	—	
52,76	1	52,603	1	85,18	2	85,036	3
53,75	1	—		85,66	2	85,519	2
55,29	2	55,104	1	86,11	1	—	
—		55,164	1	86,33	1	—	
55,66	1 u	—		86,52	1	86,365	1
55,98	1	55,838	2	88,39	2	88,260	3
56,48	1	56,358	1	92,27	1 u	—	
—		57,851	1 u	92,47	1 u	92,326	1
58,69	2	58,524	3	—		92,513	1
59,75	1	59,610	1	93,78	2	93,624	3
60,20	1	—		—		93,746	1
60,28	1	—		94,59	2	94,430	2
61,04	2	60,884	3	95,46	1	95,303	1
61,92	2	61,759	2	—		95,402	1
62,23	1	62,098	1	95,92	1	95,763	1
62,95	1	—		96,18	1	96,047	1
63,50	2	63,356	5	96,44	1	96,271	1
—		64,011	1	96,85	1	96,689	1
64,59	1	64,432	1	97,20	1	97,035	2
65,19	1	65,035	1	97,46	1	97,306	1
65,40	2	65,224	3	98,41	50 R	98,259	50 R
65,72	1	—		—		98,661	1 u
65,90	1	65,737	1 u	—		99,198	1
66,55	1	66,396	1	3800,21	1	—	

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3801,09	1	3800,940	1	3830,05	1	3829,914	2
02,00	3	01,846	10	30,19	1	30,057	2
02,31	1	02,175	1	30,52	1	—	
03,16	1	03,006	1	30,95	1	30,818	1
—		03,738	1	31,20	1	31,075	1
03,95	1	03,799	1	31,60	1	—	
04,66	2	04,524	1	31,90	1	31,765	1
05,22	1	—		32,24	2	32,119	5
—		05,929	1	—		33,086	1
06,11	2	05,995	3	33,3	1 u	33,177	1
06,84	1	—		33,88	5	33,757	10 u
07,12	1	—		34,75	1	34,642	1
07,53	1	—		35,10	1	34,981	1
07,75	1	07,660	1	35,43	2	35,315	1
08,01	1	07,861	1	—		35,657	1 u
08,76	1	08,628	1	36,66	1	—	
09,26	1 u	—		37,03	1	—	
10,27	1	10,136	1	37,99	1	—	
10,70	1	—		38,43	1	—	
10,95	1	10,822	1	39,33	1 u	—	
11,55	2	11,397	1	39,60	1	39,478	1
12,60	2	12,398	1	41,85	1	—	
—		12,481	3	42,10	1 u	—	
14,05	1	—		43,11	1	—	
14,25	1	—		44,03	1	43,900	1
14,65	1	—		44,35	1	—	
15,00	1	—		45,17	1	—	
15,21	1	15,064	1	45,57	1	45,331	1
17,30	1	17,179	1	46,09	2	45,961	5
17,49	1	—		46,28	2	46,181	1
18,14	1	17,969	1	47,40	3	47,252	10
18,39	1	—		—		47,708	1
18,81	2	18,669	2	48,42	3	48,302	8
19,17	1	19,015	1	49,16	1	—	
—		19,784	1	—		49,168	1
19,99	2	19,876	3	49,94	1	49,794	1
21,05	1	20,921	1	—		50,225	1
21,33	1	—		51,54	1	51,398	1
21,81	1	21,650	1	52,14	2	51,995	3
22,10	1	21,955	1	52,55	1	—	
22,46	1	—		52,67	1 u	—	
23,13	3	22,987	5	—		53,069	1
23,94	1	—		53,63	1 u	53,485	Mn ?
24,31	1	24,175	1			489	Fuchs 1
24,94	1	24,781	1	54,75	1 u	—	
25,07	1	—		55,78		54,914	1
25,46	1	25,329	1	—		55,975	1
25,60	1	25,466	1	56,12	1	56,531	1
26,85	4	26,701	10	57,33	1 u	57,205	1 u
—		26,965	1	57,83	1	—	
27,30	2	27,160	5 r	58,46	1	58,320	1
28,35	1	—		—		61,751	1 u
28,55	1	—		—		61,839	1
—		28,604	1	62,65	1	—	
29,02	4	28,883	10	—		63,157	1
29,94	1	29,790	2	64,30	50 R	64,115	50 R

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3865,29	1	3865,154	1	—		3908,609	1
66,86	1	66,695	2	3909,70	1	09,547	2
66,94	1	66,792	1	11,25	1	11,044	1 u
—		67,158	1 u	11,35	1 u	11,092	2
67,81	1	67,674	1	12,11	1	11,949	2
68,60	1	68,434	1	12,29	1	12,126	1 u
68,96	1	68,810	1 v	12,70	1	—	
69,23	3	69,085	10	13,53	1	13,367	5 u
—		69,795	1	13,66	1	13,527	1
70,60	1	70,439	2	13,81	1	—	
70,77	1	70,597	2	15,19	1	15,016	1 u
—		71,016	1	15,56	2	—	
73,20	1	73,12	3 u	15,75	1	15,666	1
73,93	1	—		16,56	1	16,441	1 u
74,32	2	74,160	1	17,05	2	16,931	3
—		78,212	1	17,65	2	17,545	6
79,15	1	79,019	1	17,89	2	17,726	1
79,65	1	79,521	2 u	—		17,781	2
—		79,981	1	19,45	1	—	
83,10	1	82,955	1	—		20,082	1 u
—		83,466	1	21,06	1	20,925	1 u
—		84,885	1	21,47	1	—	
85,67	1	—		21,93	1	—	
86,98	3	86,825	1	22,46	2	22,326	3
87,84	1	87,674	1	22,81	1	22,660	1
88,11	1	87,960	1	23,90	2	23,752	3
88,35	2	88,182	3	24,76	1	24,617	1
—		88,759	1	—		25,191	1
89,00	2	88,873	1	26,33	1	—	
89,43	1	89,287	1	26,50	1	—	
90,12	1	89,954	1 u	26,57	1	—	
90,60	1	—		28,44	1	28,285	1 u
90,86	1	90,707	2	28,85	1	28,708	1
91,26	1	91,083	1	28,93	1	28,795	1
92,00	1 u	—		30,16	1	—	
92,45	1	92,297	1	31,54	1	31,410	1
93,50	1	93,319	2	32,75	1	—	
96,52	1	96,384	1 v	34,36	1	34,262	1
96,75	1	—		35,10	1	34,957	1 u
96,99	1	96,854	1	—		35,032	1 u
97,65	1	—		35,29	1	35,184	1
98,10	1	—		35,80	1	35,702	1
—		99,825	1	36,25	1	36,151	1
3900,38	1	3900,230	1	36,83	1	36,737	1
00,80	1	00,672	1	38,53	1	—	
—		01,005	10 R	38,84	1	38,731	1
01,93	3	01,775	10	39,35	1	39,147	1
02,45	1 u	02,303	1	39,60	1	39,505	1
03,11	30 R	02,968	50 R	40,46	1	40,33	1 u
—		03,719	1	41,63	1	41,487	1
04,64	1	—		41,90	1	41,764	1
04,95	1	04,759	1	42,30	1 u	—	
07,10	2	06,910	2	43,20	4	43,015	5
—		06,974	1	—		43,089	3
08,40	1	08,252	2	43,65	1	—	
08,53	1	—		44,86	1	44,514	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
3945,39	2	3945,254	2	3985,89	1	3985,729	1
46,98	1 u d	46,888	1	86,43	3	86,289	2
47,30	2	47,178	1	87,15	1	—	
47,64	1	—		87,55	1	—	
48,76	1	48,652	1 u	90,10	1	89,933	1
50,40	1	50,264	1	91,56	1	91,400	1 u
51,15	2	50,992	3	—		91,865	1
51,49	1	51,348	1	92,05	1	—	
51,67	1	51,543	1	92,99	1	—	
52,43	1	—		93,23	1	93,059	1
52,70	1 u	—		94,12	1	93,945	1
53,15	1 u	—		94,51	1 u	—	
54,05	2	53,933	1	94,80	1 u	—	
—		55,016	1	95,65	1 u	—	
55,63	2	55,498	1	96,47	1 u d	96,258	1
—		57,466	1 u	98,45	1	98,287	1
57,78	1	57,658	1 u	—		4000,389	1
58,13	1	57,99	1 u	4000,62	4	00,503	2
—		58,150	1	01,87	1	—	
58,75	2	58,612	2	03,61	1	03,462	2
58,98	1	58,862	1	04,52	1 u	—	
59,49	1	—		05,04	1 u	—	
59,83	1	59,681	1	05,90	1	—	
60,10	1	59,961	1	06,21	2	06,051	1
—		61,510	3	06,85	1	—	
—		61,990	1	07,60	1	—	
62,25	1	62,116	1 u	08,20	2	08,054	1
63,68	1	63,536	1	08,94	1 Wo?	—	
64,15	1	63,990	1	09,53	2	09,368	2
65,04	1	—		10,30	1	10,137	1
65,46	1	—		11,86	1	—	
65,90	2	65,766	1	12,14	2	11,970	1 u
66,29	1	—		12,42	1	12,278	1
—		66,238	1	12,66	1	—	
—		66,530	1 u	12,95	1	—	
—		66,847	1	16,82	1	16,700	1
68,91	2	68,751	2	17,50	2	17,388	2
—		69,734	1	18,30	1 u d	—	
70,95	1	—		19,28	1	—	
71,13	1	70,969	1 u	—		19,789	3
73,14	1	72,953	1 u	20,60	1	20,460	1
73,94	2	73,773	2 r	20,80	1	20,668	1 u
74,09	2	73,928	5	21,15	2	21,020	2
—		74,193	1	24,23	3	24,097	5
76,10	2	75,957	1	25,37	1	25,238	1
76,75	1 u	—		25,64	1	25,490	2
78,05	1	77,908	1	26,15	2 r	26,102	1
79,37	1	79,229	1	27,05	1	26,924	1
80,36	2	80,209	1	28,76	2	28,647	3
80,86	1	80,711	1	28,99	1 u	—	
81,84	1	81,644	Ag?	29,68	1 u	—	
		641 Frings	1	30,05	1 u	—	
81,95	1	—		—		30,913	5
82,24	2	82,058	1	32,65	2	32,503	2
82,78	2	82,612	1	33,77	2	33,630	Mn?
84,95	1	—				630 Fuchs	2

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
4034,11	2	—		4078,51	1	—	
35,81	1	4035,666	1	79,27	1 u	—	
36,81	1	36,672	1	79,50	1	4079,347	1
37,46	2	37,308	2	—		79,424	1
37,92	2	37,787	3	81,62	5	81,446	10 u
38,23	3	38,093	5	81,95	2	81,774	3
39,14	1	—		—		82,36	1 u
40,79	1	—		82,70	1	—	
41,26	1	41,129	1	83,87	1	83,484	1
43,01	2	42,880	5	84,59	6	84,391	10 u
43,40	1	43,270	1	85,67	1	85,522	1 u
43,85	1	43,744	2	86,18	3	86,028	3
45,28	1 u	—		—		86,430	1
45,72	1 Wo?	—		87,63	1	—	
47,05	1 d	46,902	1 u	87,91	1	87,736	r 1
47,35	1	47,213	1	88,78	2 u	—	
47,70	1	47,573	1	89,89	1	89,736	1
49,75	1	49,623	1	90,57	1	—	
50,25	2	50,101	2	91,06	1	90,879	1
50,62	1	50,463 Zr?	1	93,33	1	93,163	1
51,35	1	51,185	1	94,61	1 d	94,344	1
—		51,552	1	—		94,475	1
52,10	1	51,936	1	95,46	1	95,32	1 u
52,45	1	—		96,61	1	—	
52,67	1 u	—		96,99	4	96,818	5
54,95	1	—		97,85	1	—	
55,73	1	—		98,34	2	98,185	Fe?
56,18	3	56,027	10			189	Burns 2
56,50	2	56,330	5	98,90	4	98,745	5
57,62	1 u	57,445	2	4102,34	5	4102,158	10
57,77	2	57,595	3	03,92	1	03,762	1
59,40	1	—		05,24	4	05,092	5
59,77	3	59,622	2	05,69	2	05,535	3
60,4	2 u	60,063	1 u	07,68	8	07,477	8 r
62,25	6	62,09	5 Ur	08,25	2	08,134	1
—		63,909	1	—		09,529	1
64,35	1	64,117		10,45	1	10,290	1
64,75	1 d	—		10,87	1	10,714	1 r
66,53	2	66,377	3	11,10	1 u	—	
67,13	1	—		11,96	1 u Va?	—	
67,86	1	67,732	1 u	12,29	1 u	12,124	1
—		67,869	1	13,76	1	13,609	1
69,00	1	—		15,09	2	14,937	3
—		69,559	1	16,1	1 u	16,062	1
—		69,890	8	16,45	1	—	
70,12	10	70,008	2	—		18,054	1 r
75,40	3	75,257	Mn?	19,11	3	18,968	2
		257	Fuchs 6	19,77	1	19,641	1 u
75,71	2	75,552	3	20,29	8	20,107	10
76,10	2	75,943	Fe?	20,85	1	—	
		940	Burns 2	—		22,167	1 u
—		76,131	1	22,55	1	—	
76,34	3	76,203	5	23,81	3	23,660	2
76,70	1	76,512	1 u	24,70	3	24,556	2
77,85	2	77,692	2	26,69	2	26,538	1 u
78,21	1	78,078	1	27,80	1	—	

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
4128,41	3	4128,296	5	4180,70	1	4180,505	1
28,98	2	28,843	1 u	81,25	3 u	81,056	1
29,84	1	—		83,26	1	—	
30,25	1	—		84,4	1 u	84,170	1 u
32,13	3	31,930	5	84,57	2 u	84,394	1
32,37	3	32,239	1	85,99	5	85,823	10
33,10	1	—		86,44	2	86,286	1
35,55	1 u	35,393	1 u	87,74	1	—	
37,10	1	—		—		88,207	1
38,35	1	38,197	1	88,49	10	88,337	20
38,70	1	38,548	1	90,18	3	90,007	1
39,68	1	39,530	1	90,65	1	90,416	1
—		41,493	2 u	92,37	1	—	
42,25	1	42,057	1	94,1	1 u	94,018	1
42,33	1	—		94,73	4	94,568	5
43,73	8	43,567	10	97,20	1	—	
45,75	1	45,626	3	97,53	1	—	
46,64	1	—		98,75	1 u	—	
47,90	1	—		99,77	1 u	99,661	1
48,45	1	—		99,97	1 u	99,844	1
48,85	1	48,694	1	4200,32	1 u	—	
49,12	3	48,957	5	00,72	2	4200,578	1
49,55	1	—		01,47	3 u	01,322	3
49,86	1	49,580	10 r	—		02,227	1
51,57	1	—		03,27	1	—	
52,07	2	51,889	1	04,86	2	04,616	1
53,36	1	—		05,98	3	05,812	2
55,49	4	55,300	5	07,38	1 u	07,259	1
55,76	4	55,588	5	07,55	1 u	07,409	1
56,95	2	—		07,68	1 u	07,565	1
57,58	4	57,410	5	08,96	1	08,784	1 r
58,20	2 u	58,091	1	09,84	1	09,658	1
60,43	1 u	60,262	1	10,50	1	10,217	1
61,05	1	—		11,19	3	11,024	2
—		61,601	1	14,22	1	14,077	1 v
62,85	3	62,690	3	15,18	1 u	—	
64,26	2	64,084	1	16,99	1	16,853	1
65,1	2 u	—		19,15	1	19,033	1
65,58	1	—		19,51	2	19,406	1
65,95	1	65,768	1	22,06	2	—	
66,47	2	66,286	1	—		22,420	1
67,54	1	—		23,10	2	22,972	1
68,68	2	68,504	1	24,07	1	—	
—		69,825	1	24,90	1 u	24,770	1
70,01	2	—		25,10	1 u	24,939	1
70,54	1	70,359	1	—		25,262	1
70,90	1 u	—		26,46	1	—	
71,29	2	71,083	1	—		26,565	1
71,65	1	71,462	1 u	—		26,742	5 u
74,27	1 u	74,089	1 u	—		28,382	1
75,30	1	—		28,95	1	—	
77,09	1	76,909	1	29,69	1	—	
77,43	3	77,262	2	—		30,494	1
78,44	3	78,287	1	31,83	1	—	
78,70	1 u	78,540	1	—		32,247	1
80,15	1	79,944	1 u	32,82	10	32,603	10

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
4233,65	2 u	4233,383	1	4288,43	1	4288,266	1
—		33,493	1	88,82	10 r	88,65	5 u
34,13	1	33,985	1	89,58	3	89,420	3
—		34,719	1	—		90,019	1 u
35,22	2	—		90,40	4 u	90,199	3 u
37,33	3	37,168 Fe?		—		90,790	1 u
		163 Burns	1	—		91,095	1
39,29	4	39,086	1	91,40	3	—	
—		39,202	1	91,86	1	—	
40,22	3	40,084	2	92,37	10	—	
40,46	3	40,285	2	—		92,468	1
41,01	4	40,844	3	93,42	10	93,228	10
42,95	2	42,814	1	—		93,751	1
44,96	1	—		94,03	10	93,896	5
46,19	4	46,027	4	—		94,30	1 u
49,68	1	—		94,75	1	94,606	1
51,57	1	51,395	1	—		95,378	2
52,02	4	51,851	10 R	—		96,045	1 u
52,66	1	52,506	1	96,34	2	96,170	2
53,75	2	53,582	1	96,80	2	96,636	2
—		54,432	1	97,80	1	97,650	1
55,10	3	54,965	3	99,06	2	98,901	1
56,97	1	—		4300,04	1	—	
57,18	1	—		01,44	2	4301,275	2
58,84	2	58,66	1 u	02,10	1 u	—	
60,52	2	60,363	1	04,20	2	04,025	1
60,85	2	60,660	1	04,82	1	04,564	1
61,15	1	60,986	1	05,09	2	04,926	2
61,62	2	61,451	1	06,82	1	—	
63,26	1	—		08,83	1	08,662	1
64,79	2	64,641	1	10,58	3	10,401	2
65,27	2	—		12,97	2	12,812	1
66,35	3	66,188	2	13,16	2	12,980	1
68,24	3	68,082	2	13,74	1	13,555	1
69,47	4	69,290	6	15,27	1	—	
72,24	1	77,061	1	15,56	1	15,397	1
73,25	4	73,068	2	15,98	1	15,807	1 u
74,21	1	74,049	1 u	16,54	1	16,372	1
75,84	2	75,685	1	17,40	1 u	—	
77,10	4	76,918	10	18,09	3	17,932	3
77,49	10 d	77,246	12	18,40	1 u	18,262	1 u
—		77,417	3	18,77	1 u	18,557	1
78,74	1	78,595	1	19,68	1 u	—	
79,16	1	79,035	3	21,95	1	21,776	1
—		79,384	2	22,16	3	21,973	2
80,19	1	80,007	1	22,65	1	22,473	1
81,06	1	—		—		23,993	1
81,35	1	81,170	1	24,70	1	—	
82,00	2	81,835	2	25,45	1	25,265	1
82,62	1	—		—		25,823	1
83,46	1	—		26,29	8	26,146	10
84,79	5	84,605	3 u	26,90	5	26,752	5
85,76	1	—		—		26,833	1
—		86,51	1 u	—		28,312	1 u
—		86,980	1	28,86	1	—	
87,23	4	87,087	2	—		28,918	1

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
4329,52	1	4329,349	1	4372,30	2	4372,132	1
29,80	2	29,644	2	73,53	2	73,330	1
30,25	2	30,093	1	73,73	1 u	—	
31,56	1	—		—		74,901	
32,70	1	32,518	1	75,19	10	75,019	2
32,95	1	32,760	1	76,85	2	76,692	1
33,41	1	33,221	1 u	77,91	1	77,774	1
34,12	1	—		—		79,455	1 u
34,66	1	34,485	1	80,49	4	80,303	3
35,00	3	34,822	2	80,79	2	80,601	2
36,37	1	36,213	1	81,35	2	81,178	1
—		38,568	1	81,85	15	81,643	10
38,85	2	38,722	2	82,56	2	82,422	1
39,39	2	39,245	1	—		83,836	1 u
40,00	2	39,829	1	84,36	2	84,205	1
40,90	3	40,749	2	86,04	2	85,906	1
41,58	3	41,425	2	87,49	1	—	
42,14	1	41,977	1	88,50	1	88,293	1
44,26	1	—		89,74	1	89,590	1
44,80	2	44,66	1 u	91,70	3	91,548	1
45,82	1	—		92,30	3	92,137	2
46,32	2	46,211	1	93,91	2 u	93,724	1 u
47,03	1	—		94,53	2	94,335	1
47,64	1 u	—		94,66	2	94,485	1
—		48,178	1	96,55	1	—	
49,34	1	49,224	1	96,88	4 r	96,676	2
50,52	8	50,342	5	—		96,864	1
51,26	1 u	—		97,46	4 r	97,304	3
51,70	1	51,556	Fe?	98,66	1	—	
		553	Burns 1	99,39	1	—	
—		52,524	1	4400,83	1	—	
53,04	1 u	52,887	1	01,43	1 u	—	
53,46	3	53,320	3	02,67	2	4402,498	1
54,85	1	54,703	1	03,08	3	—	
57,51	2	57,339	1	04,67	2	04,557	1
58,00	1	—		05,18		—	
58,70	2	—		07,03	1	06,877	1
59,79	2	59,625	Mn?	08,98	1	—	
		628	Fuchs 2	09,59	2	09,448	1 r
61,28	1	—		10,10	3	09,957	2
61,60	1	61,416	1	—		11,573	5
62,21	2	62,026	2	11,86	20	11,706	10 r
62,89	2	62,714	2	12,91	4	12,774	3
—		62,828	1	13,82	1	—	
63,19	1	—		—		13,910	1
63,83	1	63,646	1	14,52	1	—	
64,67	3	64,481	2	15,54	1	15,364	1
—		64,594	1	15,84	1	—	
64,86	2	64,709	1	17,07	1 u	—	
66,09	1	—		17,37	1	—	
66,71	3	66,547	3	19,89	1	—	
—		66,882	1	20,90	1	20,749	1
68,05	1	—		21,6	1 u	—	
68,96	1	68,790	1	22,24	2	22,069	1
69,25	10	69,055	5	23,03	1	22,858	1
70,33	1	70,143	1	23,25	1	—	
—		71,239	1	23,81	10	23,624	6

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
4424,36	1	4424,203	1	—		4474,663	3
26,86	5	26,681	5	4475,43	1	—	
28,35	1	28,219	1	—		75,423	1 u
—		28,89	1 u	75,80	3	75,627	3
29,27	1	29,117	1	—		76,811	1
31,04	1	30,884	1	77,33	1	—	
—		32,751	1 u	—		77,868	1
33,05	1	32,887	1	79,17	1	79,048	1
33,68	1	33,508	1	81,46	1	81,28	U
35,19	10	34,959	10	85,15	5	84,982	6
—		35,553	1	85,93	1 u	85,797	1
36,85	1 u	36,670	1	87,21	4	87,058	5
37,05	3	36,878	3	—		87,221	1
37,21	2	37,158	2	89,17	2	89,009	1
37,60	1	—		90,39	3	90,203	1
39,12	2	38,964	2	91,48	5	91,293	10
39,68	1 u	—		91,85	1	91,661	1
40,35	1	—		—		91,853	1
40,88	1	—		92,25	1 u	92,070	1
42,37	8	42,210	5	—		93,532	1
43,26	5	43,076	5	94,26	1	94,109	1
44,20	2 u	44,014	1	96,33	1	—	
44,61	1	44,433	1	99,60	3	99,447	2
44,90	1	—		4501,48	4	4501,293	2
46,59	3	46,432	2	03,65	1 u	—	
46,91	1	—		04,63	1 u	04,482	1
47,40	1	47,238	1	05,08	1 u	—	
49,93	10	49,745	5	06,19	5	05,958	2
—		51,967	1	—		06,051	2
52,74	2	52,564	1	06,85	3	06,679	2
54,04	1	—		08,35	1	08,211	1
54,93	1	—		—		09,897	1
—		55,13	1 u	12,35	5	12,145	5
55,46	1	—		—		12,254	1
57,55	10	57,362	5	—		13,431	1
58,24	1	—		14,56	1	14,403	1
58,83	2	58,655	1	—		14,885	1
60,80	3	60,631	2	—		15,036	1
61,70	1 u	—		15,31	3	15,182	3
62,00	1 u	—		17,29	4	17,137	6
63,67	3	—		17,59	3	17,411	3
64,66	1	—		18,60	1	18,443	1
64,94	3	64,776	Fe?	—		18,670	1
		773	Burns 2	—		18,783	1
67,61	1	—		—		19,396	1
—		68,094	1	—		20,290	1
68,42	10	68,287	10	—		20,558	1
69,55	1	—		21,32	1	21,153	1
—		70,521	1	21,75	1	21,559	1
71,21	1	71,060	1	—		22,088	1
71,82	3	71,665	2	22,38	3	22,195	3
72,20	3	72,054	2	—		22,922	1 u
—		72,347	1	23,75	1	23,573	1
72,77	1	72,580	1	24,50	5	24,344	10
73,39	5	73,195	3	24,85	1 u	24,733	1
—		73,391	1	25,49	1	25,334	1
74,80	10	74,572	3	26,03	1	—	

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
4526,52	4	4526,376	5	—		4574,221	1
—		26,600	1	—		74,495	1
28,05	1	27,878	1	4574,72	2 u	74,614	1
28,74	3 u	—		75,35	1 u	75,174	1
29,53	4	29,406	3	76,05	2	75,866	1
—		31,667	1 u	76,67	8	76,500	10
33,45	1	33,259	1	77,94	2	77,778	1
34,60	2	34,423	3 u	78,65	1	78,484	1
—		34,550	1	—		78,788	1
35,09	2	34,884	2 u	—		79,225	1
35,53	2	35,393	2	79,87	1	—	
35,67	2 u	35,550	1	—		80,088	1
36,98	5	36,805	10	—		82,346	1
38,55	1	38,417	1	82,53	2	—	
—		38,878	1	82,65	2	82,500	1
39,16	1	39,074	1	84,63	1 u	84,450	1
—		39,205	1	—		84,603	1
39,76	1	39,648	1	86,22	2	86,064	1
40,97	1 u	40,766	1 u	86,74	1	86,587	1
—		41,033	1	86,94	1	86,799	1
41,74	2	41,559	1	87,59	1	87,411	1
43,05	1	42,890	1	88,30	1	88,119	1
—		43,407	1	—		88,188	1
45,23	1	—		89,5	1 u	89,346	1
46,75	1 u	46,523	1 u	90,53	3 u	90,380	3 u
47,35	1 u	47,213	1	92,39	2	92,214	1
47,70	1 u	47,536	1	—		92,868	1 u
48,00	1 u	—		93,82	1	93,652	1
49,33	1 u	49,170	1	95,32	5	95,160	10
49,60		49,424	1	—		97,460	1
—		50,02	1 u	98,04	2	97,890	1
53,00	1	52,811	1	98,40	2	98,248	1 u
53,43	4	53,223	2	99,31	3	99,168	2
—		53,325	1	4601,09	1	4600,900	1 u
—		53,513	1	01,60	1	—	
53,97	2	53,806	1	03,75	1	03,574	1 u
—		54,035	1	04,32	1	—	
—		55,849	1 u	06,35	1	—	
56,22	1	—		06,71	1	—	
58,29	4	58,111	10	07,28	2	—	
58,93	2	58,750	1	08,28	1	08,116	1
—		59,023	1	08,85	2	08,704	2 u
59,93	1	59,758	1	10,04	10	09,888	10
—		59,961	1	11,00	1	—	
60,30	3	60,140	5	11,36	2	11,166	2
65,88	1	65,705	1	12,15	1	—	
67,05	1	66,882	1 u	12,40	1	—	
67,54	1	67,410	1	13,46	1	—	
67,87	3	67,691	5	14,91	1	14,758	1
—		68,051	1 u	15,63	1	—	
—		68,888	1 u	16,78	2	16,631	1
69,19	2	69,028	1	17,80	1	17,649	1
70,30	3	70,134	5	18,12	2	17,963	2
70,79	1 Wo?	70,598	1	19,88	1 u	—	
71,25	2 u	71,073	1 u	21,53	5	21,375	10
—		71,760	1 u	22,75	1	—	
72,00	2 u	71,918	1 u	23,63	2	23,460	3

Exner und Haschek		Puhlmann		Exner und Haschek		Puhlmann	
4624,40	3 u	4624,21	4 U	4635,20	1	35,026	1
26,62	10	26,467	10	37,93	1	37,758	1
27,67	5	27,482	5	38,55	1	—	
28,59	1	28,459	1	39,57	1	—	
28,90	1	28,792	3 v	41,10	1	—	
30,20	2	30,011	3	41,75	1	41,581	1 u
31,10	1	—		42,88	2	42,718	1
31,72	1	31,565	2 u	44,40	1 u	—	
32,73	1	32,576	1	45,57	1	—	
33,27	3	33,101	5	46,52	1 u	—	
33,83		—		46,65	1 u	—	

Exner und Haschek		Weigand		Puhlmann		Exner und Haschek		Weigand		Puhlmann	
4648,00	3	4647,829	4	4647,822	3	4689,67	1	4689,458	1	—	
49,26	2	49,114	2 v	—		90,36	1	—		—	
51,25	2	51,072	3	51,050	2	91,09	2	90,857	2	4690,861	1
52,53	2 u	52,272	3	52,286	2 u	92,20	1	92,003	1	92,016	1 u
53,82	1	53,687	1	53,698	1	92,90	1	92,689	1	92,704	1 u
56,22	1	56,045	1	56,054	1	93,56	1	93,331	1	93,355	1 u
56,51	1	56,204	1	56,221	1	94,11	2	93,915	2	93,932	1
—		56,365	2	56,372	u	—		94,681	1	—	
57,67	1	57,494	2	57,484	1 u	96,06	1	95,860	1	95,872	1 u
58,75	1	58,545	2	58,550	1	96,70	1	96,500	2	96,519	1
60,07	2	—		—		99,00	1 u	98,789	1	—	
—		—		60,450	1	—		—		98,887	1 u
62,11	3	61,934	3	61,933	5	—		99,774	1	—	
62,93	4	62,766	5	62,767	5	4700,68	2	4700,485	3	4700,498	1
63,30	1 u	—		—		01,79	1	—		—	
—		—		65,102	u	—		05,864	1 r	05,890	1
65,59	1	65,377	1	65,386	1	06,27	8	06,035	2	06,062	2
68,99	1	68,788	2	68,804	1	—		06,199	1	06,221	1
—		68,995		—		07,43	10	07,251	10	07,260	10
69,80	1	—		—		08,40	6	08,225	4	08,231	8
70,22	1	—		—		—		—		09,609	1
70,63	1	70,422	1	70,427	1	10,20	1	09,949	1	09,966	1 u
71,43	1	—		—		—		—		10,582	1 u
72,09	3	71,912	1	71,905	3	—		13,807	1	—	
73,28	1	73,018	3	73,035	1	14,68	2	14,490	2	14,513	1
74,01	1	73,778	1	73,796	1 u	—		—		15,587	1
75,90	1	—		—		16,84	1	16,658	1	16,679	1
77,86	1 u	—		—		18,10	4	17,905	5	17,929	3
78,40	1	78,187	1	78,209	1	19,09	2	18,852	1	18,881	u
80,73	2	—		—		—		19,768	2	—	
81,26	1	81,043	1	81,045	1	—		—		20,290	1
81,83	1	81,624	2	81,635	1	23,23	1 u	23,034	1	23,064	1
82,18	1	81,943	2	—		—		23,278	2	23,317	1
82,45	1	82,288	2	82,247	1	23,60	1 u	23,429	1	23,446	1
—		83,710	1	83,724	1	—		25,111	1	—	
84,02	2	83,829	1	83,839	1	25,54	1	25,317	1	25,348	1
84,56	1	84,332	2	84,338	1	—		26,303	2	—	
86,04	1	85,814	2	85,819	1	29,31	3	29,139	4	29,149	2
86,33	1	86,084	1	86,095	u	30,57	1	30,393	1	—	
88,41	3	88,224	3	88,220	3	31,62	10	31,450	10	31,450	10

Exner und Haschek		Weigand		Puhlmann		Exner und Haschek		Weigand		Puhlmann	
—		4733,354	1	4733,391	1	4787,80	1	4787,623	2	4787,634	1
—		—		33,814	1	88,34	1	88,180	1	88,181	2
4734,30	1	34,097	2	34,119	1	89,50	1	89,338	2	89,348	1
35,49	1	35,274	2	35,299	1	—		—		90,977	10 R
36,79	1	36,608	2	36,641	1	92,00	1	91,827	1	—	
—		37,916	1 u	—		92,93	3	92,757	4	92,751	3
—		—		39,487	1	93,60	3	93,417	4	93,426	3 v
—		40,135	1	40,167	1	94,01	2	93,828	2	93,831	1 u
40,55	1 u	40,348	2	40,36	U	—		—		93,952	u
43,25	1	43,076	1	43,093	1	94,80	1	94,611	2	94,617	1
43,80	1 u	—		—		95,57	1 u	95,366	1	—	
—		44,043	2	—		96,70	3	96,540	4	96,539	5
—		—		46,806	1	—		98,913	1	—	
48,67		—		—		—		4800,629	2	—	
49,03	1	48,858	2	48,876	1	4801,20	1 u	01,006	1	—	
—		49,176	1	—		—		01,554	1	—	
—		49,404	1	49,418	1	—		—		4803,210	1
—		50,112	1	—		—		04,101	1	—	
50,60	3	50,399	4	50,400	5	05,10	1	—		04,922	1
51,31	1	51,106	2	51,123	1	05,73	2	05,579	2	05,592	
—		—		52,771	1	—		06,087	1	—	
53,55	1	53,333	2	53,353	1	—		06,339	2	—	
55,18	1	—		—		—		07,702	1	—	
55,50	1	55,326	1	—		—		—		07,835	1 u
56,06	1	55,886	2	55,899	1	08,25	2	08,083	1	08,090	5
—		57,003	1	—		—		—		08,321	1 u
57,35	1	57,144		57,167	1	08,66	1	08,460	2	08,466	1 u
—		57,268	1	—		—		—		08,842	5
57,74	1	—		—		—		10,114	2	—	
—		—		57,821	1 u	11,26	3	11,071	4	11,066	10
58,67	4	58,502	4	58,504	4	—		12,275	1	—	
59,85	1	59,656	2	59,660	1	12,65	1 u	12,480	1	—	
60,35	10	60,207	10	60,194	6 v	—		12,817	1	—	
61,30	1 u	61,079	2	61,094	1	13,34	1 u	13,154	1	—	
—		61,276	2	—		—		—		13,267	5
—		—		62,574	1 u	14,25	1 u	13,917	1	—	
63,00	1	62,817	1 u	—		14,64	1	14,464	2	14,473	1
—		64,132	2	64,15	U	—		15,819	1	—	
64,60	3 v	64,426	3	64,426	2	—		16,027	1	—	
—		—		69,678	1	—		—		16,460	1
—		69,981	1	—		—		—		16,860	1 u
71,05	1	70,865	2	—		17,10	1 u	16,958	1	—	
73,57	4	73,289	2	73,288	1	—		17,167	1	—	
—		73,448	4	73,446	5	17,87	2	17,699	3	17,695	1
74,40	2	74,225	2	74,228	2	—		—		18,902	1
75,82	3	75,676	3	75,674	2	19,40	5	19,279	12	19,261	10
76,79	3	76,368	3	76,350	5	—		—		19,990	1
—		76,881	1	76,873	1	—		—		21,671	1
—		—		77,668	1	22,60	1	22,419	3	22,428	2
78,03	1	77,880	1	—		—		—		22,618	1
—		—		78,578	1	23,12	1 u	22,919	2	—	
—		—		78,745	1	—		24,077	1 u	—	
83,09	3	82,949	3	82,921	1	—		24,473	1	—	
—		83,748	2	—		27,63	1 u	27,280	2	—	
84,60	1	84,420	4	—		—		—		28,119	1 u
85,30	3	85,133	3	85,129	3	28,60	2	28,456	2	28,472	1
86,61	2	86,468	2	86,465	3	—		29,254	1	—	

Exner und Haschek		Weigand		Puhlmann		Exner und Haschek		Weigand		Puhlmann	
4830,10	1	—		4829,944	1 u	—		—		4856,997	1
30,68	4	4830,523	10	30,526	10	4858,42	3	4858,201	3	58,230	3
—		—		31,289	1	60,25	2	60,029	2	60,062	2
—		31,344	1	—		60,80	1 u	60,542	1	—	
—		32,064	1	—		60,99	1 u	60,737	2	60,753	3
—		32,097	1	—		—		—		61,086	1
—		32,259	1	—		—		61,513	1	—	
—		—		32,614	1	—		62,907	1	—	
—		32,784	1	—		—		64,730		—	
33,01	2	32,903	2	32,927	1	66,02	1	—		—	
—		33,161	1	—		—		—		66,719	1
—		33,522	1	—		68,21	5	68,004	8	68,031	5
34,10	2	33,954	1	33,979	1	68,96	1 u	68,708	1	—	
—		—		35,255	1	—		68,890	1	68,895	1
35,90	1	35,748	2	—		69,40	3	69,184	3	69,206	1
38,26	1	38,100	2	—		—		—		74,899	1
39,70	1	39,564	2	—		75,30	1	75,118	2	—	
—		—		42,332	3 r	—		75,178	1	—	
—		43,376	1	—		—		75,478	1	—	
—		—		44,701	5	—		75,864	1	—	
45,31	1	—		—		—		—		77,058	1
46,80	1	—		—		—		—		77,483	1
47,40	1 u	—		—		78,56	2	78,360	1	78,373	1
48,30	1 u	—		—		81,01	1	—		—	
—		—		49,718	5	82,09		—		82,033	1
50,00	1 u	49,812	1	49,826	1	84,53	1	84,322	2	84,327	5
—		50,386	1	—		85,15	1	84,932	2	—	
51,63	1 u	—		—		85,50	1	—		—	
51,87	1 u	51,678	2	—		85,84	1	—		—	
54,67	1	54,443	1	—		86,67	2	—		—	
—		55,014	1	—		87,40	1	—		—	
55,91	1	—		55,605	5	—		—		88,025	1

Verunreinigungen.

Fe

Puhlmann		Burns		Fuchs		Puhlmann		Burns		Fuchs
2491,162	1	2491,164	4 r	2491,165	2	3026,239	2	3026,237	6	—
2529,141	2	2529,137	6	2529,139	1	55,266	1	55,268	4	—
2794,823	3	2794,819	2	2794,822	6 R	67,126	1	67,123	4	—
2817,504	1	2817,506	3	—		3440,616	2	3440,614	7 R	—
2944,398	1	2944,400	4	—		75,454	3	75,454	6 R	—
3020,496	1	3020,495	5 r	—		3692,645	1	3692,645	1	—
20,645	2	20,643	6 R	—		4482,747	1	4482,750	2	—
21,073	2	21,076	6 R	—		4522,535	1	4522,530	1	—

Cu

Puhlmann		Hasbach		Puhlmann		Hasbach		Puhlmann		Hasbach	
2492,148	5 R	2492,143	8	2882,941	10	2882,936	4	3063,414	10 r	3063,418	6
2618,373	10	2618,381	10 r	2997,373	10	2997,365	4	73,807	5	73,806	4
2802,712	1	—		3010,844	1	3010,841	1	93,993	10	93,993	6
24,373	10 R	24,373	10	36,106	10	36,107	6	3108,465	U	3108,47	6 u

Puhlmann		Hasbach		Puhlmann		Hasbach		Puhlmann		Fuchs	
3108,605	2 u	3108,605	6 r	3524,233	3	3524,236	4	3619,396		3619,399	4
26,108	5 u	26,111	6	27,489	1	27,49	4	4061,748		4061,744	2
28,698	3 u	28,693	4	30,384	5	30,388 Fe ?	6				
43,437	10 u	43,43	4			(382 Burns)		**Ag**			
56,617	3 u	56,623	4 u	33,744	1 u	33,74	4			Frings [12])	
69,673	1	69,677		99,133	5	99,135	6				
3208,227	3 u	3208,235	4	3602,038	3	3602,041	6	3382,893	5 r	3382,897	
35,709	1 u	35,711	4	86,574	1	—					
43,161	1 u	43,160	4	4275,121	10 u	4275,131	6				
47,548	20 R	47,549	10					**Hg**			
79,816	10 R	79,822	3							Cardauns [13])	
				Mn							
3307,947	5 u	3307,956	8			Fuchs [11])		3663,276	3	3663,276	3
37,841	10 u	37,852	6								
65,353	1	356	3	2833,058		2833,056	1 u	**Si**		**Zr**	
81,426	3	81,425	4 u	3075,886		3075,891	1				
3454,673	3	3454,70	4	3125,034		3125,033	1	2514,322		4687,805	1
57,857	1 u	57,86	4	3433,566		3433,563	3	16,121		4710,084	1
83,76	1	83,763	4	92,961		92,961	1	19,212		—	
3520,025	3	3520,031	4	3524,540		3524,535	1	2881,585		—	

Zum Schluß möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Kayser, für die liebenswürdige Anregung und Förderung der Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Literaturverzeichnis.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie I, II, V und VI.

2) R. Th. Simmler, Beiträge zur chemischen Analyse durch Spektralbeobachtungen. Pogg. Ann. **115.** 1862.

3) B. Hasselberg, Untersuchungen über die Spektra der Metalle im elektrischen Flammenbogen. Astrophys. Journ. **16.** 1902; **17.** 1903.

4) F. Exner und E. Haschek, Tabellen der Bogenspektra. 1911.

5) O. Lohse, Funkenspektra einiger Metalle. Publ. Astrophys. Observ. Potsdam **12.** 1902.

6) C. Weigand, Messungen im Molybdänspektrum. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11.** p. 261—276. 1912.

7) Rob. Jack, Zeemaneffekt an Wolfram und Molybdän. Diss. Göttingen 1908.

8) E. Paulson, Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren. Diss. Lund 1914.

9) K. Burns, Das Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12.** p. 207—235. 1913.

10) C. Hasbach, Das Funken- und Bogenspektrum des Kupfers nach internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13.** p. 399—430. 1914.

11) H. Fuchs, Messungen am Bogenspektrum des Mangans nach internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14.** p. 239—248, 263—280. 1915.

12) I. Frings, Das Bogen- und Funkenspektrum des Silbers nach internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **15.** p. 163. 1916.

13) D. Cardauns, Messungen am Bogen- und Funkenspektrum des Quecksilbers nach internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14.** p. 56—68, 89—104. 1915.

Das Bogenspektrum des Wolframs nach i. A.

Von

Maria Belke.

Die vorliegende Arbeit verfolgt den Zweck, eine genaue Wellenlängentabelle von dem Bogenspektrum des Wolframs nach den neuen internationalen Normalen zu geben.

Die Spektralaufnahmen wurden hergestellt an einem großen Rowlandschen Konkavgitter des Bonner physikalischen Instituts. Dieses Gitter besitzt einen Krümmungsradius von ungefähr 6,34 m und 20000 Furchen pro inch. Die Aufstellung des Gitters ist die zuerst von Abney angegebene.[1]) Die Justierung erfolgte nach der in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. I, besprochenen Methode. Als Lichtquelle benutzte ich eine Bogenlampe mit Kohlen- oder Kupferelektroden von 10 mm Durchmesser. Letztere wandte ich in der Gegend der starken Cyanbanden von $\lambda = 3800—4300$ an. Die untere Elektrode war ausgebohrt und mit reinem metallischen Wolframpulver, von E. Merck in Darmstadt bezogen, gefüllt. Zur Erzeugung des Flammenbogens diente ein Strom von 150 Volt Spannung und 6—8 Amp. Intensität. Diese Schwankung in der Stromstärke trat infolge des oft sehr unruhig brennenden Lichtbogens auf. Die Elektroden waren 6—8 mm voneinander entfernt. Ich ließ nur das Licht von dem mittleren Teil des Bogens auf das Gitter fallen, das Licht von den glühenden Elektroden wurde abgeblendet.

Als Platten für die Aufnahmen dienten mir ausschließlich Dr. Schleußners Gelatine-Emulsionsplatten und orthochromatische Platten von 50 cm Länge und 5,5 cm Breite. Für den roten Teil des Spektrums sensibilisierte ich mir die Platten selbst, indem ich die gewöhnlichen Schleußnerplatten 5 Minuten in einer Mischung von

50 ccm Aqua destillata,
50 ccm Alkohol,
4 ccm Dizyanin (1 : 1000 Alkohol),
6 ccm Ammoniak

badete. Dann spülte ich die Platten in Alkohol ab und trocknete sie schnell vor einem Ventilator. Die in dieser Weise präparierten

Platten benutzte ich wegen der mit der Zeit abnehmenden Empfindlichkeit gleich nach der Herstellung.

Den größten Teil des Spektrums photographierte ich in der 2. Ordnung, nur im langwelligen Teil oberhalb $\lambda = 5400$ und im ultravioletten unterhalb $\lambda = 2700$ wandte ich die erste Ordnung an. Lagerten sich an einer Stelle mehrere Ordnungen übereinander, so wurde durch Benutzung einer Glaslinse oder auch einer Kaliumbichromatlösung die überflüssige Ordnung absorbiert. Zum Vergleich entwarf ich nach der Aufnahme das Eisenspektrum 2. Ordnung auf die halbabgeblendete Platte. Die einzelnen Stellungen, an denen Aufnahmen gemacht wurden, waren so gewählt, daß die aufeinander folgenden Platten sich bis zur Hälfte überdeckten.

Bei meiner Arbeit kam es mir hauptsächlich darauf an, eine möglichst große Genauigkeit in den Wellenlängen zu erreichen. Ich suchte deshalb durch möglichst kurze Belichtungszeit gut meßbare Platten zu erhalten, und die bei längerer Belichtungszeit leicht eintretende Temperatursteigerung und die damit verbundene Verschiebung des Eisenspektrums gegen das Wolframspektrum zu vermeiden. Aus diesem Grunde erhielt ich aber nur die Hälfte der von Exner und Haschek gemessenen Wolframlinien. Die meisten Linien, die Exner und Haschek mit der Intensität 1 und 1u bezeichnen, fehlen in meinen Tabellen.

Zur Ausmessung der Platten bediente ich mich der Methode von Kayser (Handbuch der Spektroskopie, Bd. I). Sämtliche Linien habe ich mindestens zweimal auf verschiedenen Platten gemessen. Jede Messung ist das Mittel aus vier Einstellungen des Fadenkreuzes des Mikroskops, bei den umgekehrten Linien auf die Mitte des hellen Streifens, bei den anderen auf die größte Intensitätsstelle. Stieg die Differenz zwischen zwei Messungen über 0,006, so wurde die Linie ein drittes und wenn nötig, ein viertes Mal gemessen. Nur im langwelligen Teil des Spektrums, wo manche Linien schwach und breit waren, habe ich größere Abweichungen gelten lassen. Im allgemeinen beträgt die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Messungen 0,002—0,004 A.-E.

Unterhalb $\lambda = 2373$ mußte ich extrapolieren. Die einzige vollständige Messung des Bogenspektrums des Wolframs ist die von Exner und Haschek. Eine Übersicht der bisher erschienenen Arbeiten über das Wolframspektrum enthält Kaysers Handbuch

der Spektroskopie, Bd. VI. 1914 hat Emil Paulson eine Abhandlung: „Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren“ veröffentlicht. In dem zweiten Teil derselben finden sich die stärksten Linien verschiedener Spektren auf konstante Schwingungsdifferenz geprüft.

Aus dem Wolframspektrum hat Paulson 23 der stärksten Linien untersucht, und er führt 4 Paare von ihnen als gesetzmäßig gelagert an. Paulson findet:

Wellenlänge	(Intensität)	Schwingungszahl	Schwingungsdifferenz
4484,37	10	22299,67	
			1655,54
4843,99	10	20644,13	
5053,50	15	19788,27	
			1655,70
5514,94	20	18132,57	
4982,76	8	20069,20	
			94,69
5006,38	10	19974,51	
4660,05	5	21459,00	
			94,67
4680,70	8	21364,33	

Paulson hat das Zahlenmaterial zu der Arbeit den Tabellen aus Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. V und VI entnommen, und wie er in seiner Einleitung bemerkt, von den vorhandenen Wellenlängenmessungen die ihm am genauesten erscheinenden Angaben benutzt. Falls nun ein Spektrum von mehr als zwei Beobachtern untersucht worden ist, können die am besten übereinstimmenden Messungen einen Anhaltspunkt für die Genauigkeit geben. Beim Wolframspektrum aber, von dem in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. VI, für die von Paulson geprüften Linien, außer für die Linie $\lambda = 5514{,}94$, nur zwei Angaben vorliegen, fehlt dieser Maßstab zur Beurteilung der Güte der Messung, und es hat den Anschein, als ob Paulson in diesem Falle jedesmal den günstigsten Wert für die Schwingungsdifferenz gewählt habe. Nach meinen Messungen ergeben sich folgende Werte:

Wellenlänge	(Intensität)	Schwingungszahl	Schwingungsdifferenz
4484,197	6	22300,536	
			1655,712
4843,829	6	20644,824	
5053,300	8	19789,048	
			1655,735
5514,712	6	18133,313	
4982,613	5	20069,790	
			94,436
5006,169	6	19975,354	
4659,886	6	21459,752	
			94,692
4680,539	6	21365,060	

Berücksichtigt man, daß bei den angeführten Linien einer Schwankung von $\pm$ 0,001 in den Wellenlängen, eine Differenz von 0,007—0,01 in den Schwingungszahlen entspricht, so zeigen die Schwingungsdifferenzen der beiden ersten Linienpaare im Verhältnis zur Genauigkeit der Messungen gute, die beiden letzten Linienpaare schlechte Übereinstimmung. Demnach sind nur die Schwingungsdifferenzen 1655,712 und 1655,735 als konstant anzusehen. Das Vorhandensein zweier Linienpaare mit konstanten Schwingungsdifferenzen sagt aber über die Gesetzmäßigkeit in einem so linienreichen Spektrum wie das des Wolframs (Exner und Haschek geben über 3000 Linien an) wenig aus.

Zum Vergleich habe ich die Tabellen des Bogenspektrums von Exner und Haschek herangezogen. Hinter jeder Wellenlänge befindet sich die Angabe der Intensität. Da das Wolframspektrum durchweg scharfe, aber ziemlich schwache Linien hat, begnügte ich mich mit einer Intensitätsskala von 1—8, indem ich die schwächsten Linien mit 1, die stärksten mit 8 bezeichnete.

Die Abkürzungen hinter den Intensitätsangaben bedeuten:

u = unscharf,
r = umgekehrt,
z. m. Fe = zusammenfallend mit Eisen,
d = doppelt,
R = verwaschen nach rot.

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
—		2248,785	1 f	2313,15	1	—	
2250,00	1	—		13,33	1	2313,187	1
50,84	1	—		14,30	1	14,196	1
51,27	1	—		15,13	1	15,037	1 f
52,50	1	—		16,72	1	—	
54,05	1	—		17,50	1	—	
54,72	1	—		18,70	1	—	
55,66	1	—		19,06	1	—	
58,25	1	—		21,35	1	—	
59,75	1	—		21,75	1	21,642	1
60,24	1	60,109	1	23,16	1	—	
63,40	1 u	—		23,50	1	—	
64,06	1	—		24,87	1 u	—	
65,82	1	—		25,88	1	—	
66,25	1 u	—		26,20	1	26,106	1 f
67,07	1	—		26,68	1	26,581	1
68,80	1	—		26,84	1	—	
70,39	1	70,253	1 f	27,63	1	—	
71,53	1	—		28,41	1	28,327	1 f
73,19	1	—		28,98	1	—	
73,93	1	—		29,41	1	—	
74,55	1	—		31,41	1	31,313	1
74,98	1	—		32,02	1	—	
75,76	1	—		32,64	1	—	
77,72	1	—		32,90	1	—	
82,67	1	—		33,26	1	—	
82,90	1	—		33,86	1	33,788	1 f
83,43	1	—		34,43	1	—	
85,00	1	—		37,25	1	—	
85,32	1	85,194	1	37,84	1	37,747	1 u
86,05	1	—		38,26	1	—	
86,36	1	—		38,58	1	38,494	1
87,37	1	—		38,95	1	—	
87,50	1	—		39,03	1	—	
87,79	1	—		39,13	1	—	
88,83	1	—		39,41	1	—	
90,02	1	—		39,61	1 u	—	
91,03	1	—		41,49	1	41,379	2 f
91,13	1	90,961	1	41,93	1	—	
94,67	2	94,526	1	42,23	1	—	
97,55	1	—		42,56	1	—	
98,46	1	98,346	1	43,24	1	—	
98,86	1	—		43,85	1	43,766	1
99,25	1 d	—		45,02	1	—	
2301,77	1	—		46,10	1	—	
02,73	1	—		46,45	1	—	
02,80	1	—		46,80	1	—	
03,24	1	2303,123	1	48,07	1	47,990	1
03,37	1	—		48,25	1	—	
03,96	1	03,840	1 f	49,40	1	—	
05,25	1	—		50,62	2	50,520	1
06,75	1	06,618	1	51,92	1	—	
07,06	1	—		53,10	1	—	
09,18	1	09,040	1	53,49	1	—	
11,02	1	—		53,90	1	—	
12,00	1	—		54,71	2	54,633	1

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2356,87	1	—		2399,12	1	—	
57,75	1	—		2401,25	1	—	
58,15	1	2358,088	1	01,36	1	—	
60,53	2	60,442	1	02,51	1	2402,453	1
61,28	1	—		04,34	1	—	
61,70	1	—		05,32	1	05,263	1
61,80	1	—		05,73	3 d	05,592	2
62,70	1	—		—		05,700	2
63,15	2	63,089	2	06,25	1	06,191	1
63,54	1	—		06,85	1	—	
64,30	1	—		09,18	2 d	09,049	1
65,02	1	—		10,70	1	—	
65,55	1	65,473	1	11,55	1	—	
65,95	1	65,875	1	13,86	1	—	
66,29	2	66,199	1	14,15	2	14,049	1
67,05	1	66,984	1	15,77	2	15,691	2
67,79	1	67,706	1	16,36	1	—	
70,98	1	70,898	1	20,29	1	—	
71,50	1	—		20,62	1	—	
71,95	1 u	—		21,10	1	—	
72,90	1	—		22,40	1	22,296	1
73,51	1	—		22,76	1	—	
74,24	2	74,181	1 u	24,30	2	24,228	2
74,56	2	74,479	2	24,86	1	—	
74,84	1	74,774	1	26,08	2	—	
75,80	1	—		27,38	1	—	
76,15	1	76,080	1	27,55	1	27,492	2 f
76,49	1	—		28,25	1	—	
76,65	1	76,581	1	28,67	1	—	
77,10	1	—		29,95	1 d?	29,854	1
77,48	1	—		30,53	1	—	
77,98	1	—		30,70	1	—	
79,1	1 u d	—		31,14	2	31,088	2
79,71	1	—		33,54	1	—	
81,65	1	—		33,83	1	—	
82,77	1	—		34,05	1	33,990	2
83,10	1	83,016	1 u	34,35	1	—	
84,93	2	84,836	2	34,73	1	—	
86,24	1	—		35,98	3	35,971	2
86,43	1 u	—		36,35	1	—	
89,15	1	89,090	2 f	36,69	1	36,628	1
90,45	1	90,384	1 f	36,87	1	—	
91,99	1	—		38,02	1	—	
93,04	1	92,937	1 f	39,03	1	—	
93,15	1	—		39,30	1	—	
93,53	1	—		41,71	1	—	
94,55	1	—		43,05	1	—	
94,65	1	—		43,19	1	—	
95,39	1	—		43,40	1	—	
95,59	1	95,488	1	43,67	2	43,629	1
95,95	1	—		44,16	2	44,061	1
97,18	1	97,110	2 f	45,30	1	—	
97,50	1 u	—		45,53	1	—	
97,77	1	97,734	1	45,99	1	—	
98,1	1 u	97,995	1	46,46	1	46,394	1 f
98,31	1	—		46,83	1 d	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2447,44	1	—		2490,81	1	—	
48,45	1	2448,398	1	90,94	1	—	
50,58	1 u	—		92,10	1	—	
51,45	1	51,350	1	92,45	1	2492,374	1
51,58	2	51,488	1	93,00	1	—	
52,12	3	52,020	2	93,25	1	—	
54,78	2	54,724	1	93,48	1	93,396	1
55,05	2	54,981	1	94,93	1	—	
55,46	1	—		95,35	2	95,271	2
55,56	2	55,516	1	95,79	1	—	
56,30	1	—		95,99	1	—	
56,59	2	56,541	1	96,72	1	96,632	1
59,38	2	59,315	2	97,15	1	—	
59,69	1	—		97,36	1	—	
60,25	1	60,164	1	97,55	1	—	
60,65	1	—		99,53	1	99,447	1 u
60,98	1	—		99,80	1	99,697	2
61,68	2	—		2501,85	1	—	
62,57	1	—		01,96	1	—	
62,88	2	62,800	2	03,13	1	—	
63,05	1 u	—		04,04	1	—	
63,80	1	—		04,40	1	—	
64,40	2	64,316	1	04,64	1	—	
65,28	2	—		04,80	2	2504,718	2
66,61	2	66,537	1	05,46	1	—	
66,93	2	66,858	2	05,75	1	05,658	1
67,70	1	—		06,12	1	06,032	1
68,50	1	—		06,21	1	—	
71,30	1	—		08,52	2	08,455	1
72,21	1	—		08,81	2	08,754	2
72,61	2	—		10,28	2	10,184	1
73,79	1	—		11,20	1	—	
73,91	1	73,825	1	13,01	2	—	
74,25	2	74,161	2	13,46	1	—	
74,66	1	—		13,77	1	—	
75,20	1	—		14,04	1	13,948	1
76,10	1	—		16,66	2	—	
76,88	1	—		18,34	1	—	
77,87	1	77,805	1	18,58	1	—	
80,25	2	80,142	1	19,96	2	19,895	1
80,76	1	—		20,55	2	20,468	2
81,07	2	80,961	1	21,06	2	—	
81,57	3	81,445	2	21,43	2	21,336	1
82,20	1	82,101	1	22,14	1	22,060	1
82,30	1	82,207	1	22,24	1	—	
84,84	2	84,742	1	23,52	2	23,421	2
86,44	2	—		23,67	2	—	
87,56	2	87,505	1	24,91	1	—	
87,88	1	—		25,75	1	25,698	1
88,03	1	—		26,35	1 u	—	
88,25	1	—		26,47	1	—	
88,85	2	88,779	1	27,85	2	27,783	2
88,98	2	88,926	1	29,43	1	—	
89,31	2	89,245	1	29,83	2	29,745	1
89,80	2	89,715	2	31,06	1	—	
90,59	1	—		33,70	3	33,641	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2534,09	1	—		2569,34	2	2569,270	2
34,75	1	—		70,15	2	70,113	2
35,16	1	2535,132	2	70,60	1	—	
35,40	1	—		71,25	1	—	
38,45	1	—		71,55	2	71,465	3
39,40	1	—		72,51	2	—	
39,69	1	—		73,21	1	—	
41,04	1	—		73,63	2	73,545	2
41,15	1	—		74,04	2	—	
41,77	1	—		74,75	1	—	
42,32	1	—		75,55	1	—	
43,52	2	43,454	2	76,00	1	—	
44,25	1	—		77,10	2	77,045	2
45,41	2	45,358	2	77,47	2	—	
45,65	1	—		77,75	1	—	
46,70	1	—		77,97	1	—	
47,20	2	47,155	2	78,75	1 u	—	
47,52	1	—		79,45	1	—	
47,68	1	—		79,55	1	—	
48,21	1	—		80,14	1	—	
48,64	1	—		80,46	2	80,355	3
49,15	1	—		80,58	2	80,501	3
50,20	1	—		81,15	1	81,079	2
50,52	3	50,391	1	81,25	1	—	
51,11	1	—		81,57	1	—	
51,47	3	51,360	1	83,30	2	—	
52,09	1	—		83,75	1	—	
52,58	1	—		84,36	1	—	
53,27	2	53,187	1	84,48	2	84,399	2
53,67	1	—		85,31	1	—	
53,91	2	53,839	1	85,54	2	85,454	2
54,16	1	—		86,04	1	—	
54,95	2	54,878	2	86,42	1	—	
55,26	3	55,218	1	86,74	1	—	
56,35	1	—		87,03	2	86,959	1
56,83	2	56,760	2	87,40	1	—	
57,08	1	—		87,84	2	87,782	2
57,66	1	—		89,20	3	89,173	2
58,55	1	—		91,49	2	91,401	1
59,44	1	—		93,48	2	—	
60,21	2	60,138	2	96,20	1 u	—	
60,58	1	—		96,45	2	—	
60,85	1	—		96,75	2	—	
61,60	2	—		97,40	1 u	—	
62,04	2	61,980	3	97,80	2	—	
62,39	1	—		98,03	1	—	
63,25	1	—		98,17	1	—	
63,98	1	—		98,48	2	—	
64,76	2	64,713	1	98,81	2	98,753	1 u
65,88	1 u	—		2600,30	1	—	
66,20	1	—		00,82	2	2600,763	1
66,30	1	—		01,54	1	—	
67,60	2	67,517	2	02,05	2	01,979	2
68,26	2	68,232	2	02,55	1 d?	—	
68,64	2	68,574	2	02,88	2	02,825	2
69,05	2	—		03,64	2	03,567	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2604,25	1	—		2642,45	1	—	
04,51	2	—		42,81	1	—	
05,58	2	2605,518	2	43,21	2	2643,142	2
06,00	1	—		44,47	1	—	
06,50	3	06,406	3	44,70	2	44,626	1
06,99	1	—		45,25	1	—	
07,19	1	—		45,36	1	—	
07,49	2	07,398	2	45,79	2	45,712	2
07,85	1	—		46,27	2	46,209	3
08,40	2	08,338	2	46,61	1	—	
09,69	1	—		46,82	2	46,752	2
09,99	1	—		47,20	2	47,111	2
10,32	1	—		47,82	1	—	
10,85	1	—		48,14	1	—	
11,20	1	—		48,83	1	—	
11,50	1	—		49,39	1	—	
12,30	2	12,210	2	49,54	1	—	
13,16	2	13,090	3	50,12	2	50,006	1
13,95	2	13,830	3	50,56	1	—	
14,57	1	—		51,56	1	—	
15,22	2	15,144	2	52,14	1	—	
15,53	1	—		52,71	2	52,631	1
16,46	1	—		53,42	1	—	
16,80	1 d?	—		53,65	1	53,581	1
18,89	2	18,833	1	54,77	2	54,694	1
19,27	2	19,201	1	55,60	1	—	
20,04	1	—		55,70	1	—	
20,34	2	20,248	2	56,25	1	—	
21,68	1	—		56,60	3	56,558	4
22,30	2	22,217	2	57,00	1	—	
22,42	1	—		57,43	3	57,398	4
24,25	1	—		58,08	2	58,056	2
24,44	1	—		58,24	2	—	
25,11	1	—		58,64	1	—	
25,32	2	25,232	3	58,96	1	—	
26,31	2	26,272	1 u	60,60	2	—	
26,80	1	—		61,65	2	—	
27,53	1	—		62,74	1	—	
28,34	2	—		62,92	2	62,853	3
28,95	1	28,914	1	63,34	1	—	
29,20	2	29,166	1	63,64	2	63,580	1
30,80	1	—		64,03	1	—	
31,87	1	—		64,41	2	64,341	2
32,59	2	32,510	2	65,04	2	64,977	3
32,80	2	32,717	2	65,89	2	65,800	1
33,20	3	33,147	3	66,57	1	—	
34,08	1 u	—		68,55	1	—	
34,95	1	—		69,40	2	69,328	1
35,70	1	—		69,87	2	69,796	1
36,66	2	36,577	1	70,48	1	—	
37,20	1	—		71,28	1	—	
38,70	2	38,639	2	71,57	2	71,489	3
38,81	2	—		71,86	1	—	
40,47	1 u	—		72,25	1	—	
40,80	1 u	—		73,70	1	—	
42,12	1	—		74,80	1	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2675,24	1	—		2707,10	1	—	
75,51	1	—		07,95	2	2707,894	1
75,98	2	2675,893	2	08,25	2	08,195	1
76,54	1	—		08,65	2	08,595	3
76,90	1	—		08,86	1	08,810	2
77,38	2	77,296	3	08,98	2	08,935	3
77,90	1	77,816	1	09,84	1	—	
78,00	1	—		10,10	1	—	
78,63	1	78,552	1	10,91	1	—	
78,99	2	78,902	3	12,66	1	—	
79,70	1	—		13,90	1 u	—	
79,98	1	—		14,93	1	—	
80,15	1	80,060	2	15,59	2	15,506	3
80,47	1	—		16,40	1	16,323	1 u
81,50	2	81,431	4	16,96	1	16,905	1 u
81,70	1	—		17,65	2	17,540	1 u
82,00	1	—		18,11	1 u	18,044	1
82,24	1	—		19,00	3	18,911	4
82,75	1	—		19,41	2	19,333	1
83,45	2	83,360	2	19,94	2	19,867	2
84,20	1	—		20,15	2	20,056	1
85,24	1	—		20,75	1	—	
85,83	1	—		21,00	1	—	
86,72	1	—		21,73	1	21,650	1
87,24	1	—		22,55	1	22,469	1
87,47	2	87,389	1	22,81	2	22,687	2
88,11	1	—		24,04	1	23,959	1
88,37	1	—		24,44	3	24,359	4
89,75	1	—		24,69	2	24,637	2
90,50	1	—		25,11	3	25,054	3
90,67	1	—		26,34	1	—	
91,19	2	91,113	2	28,09	2	27,970	1 u
91,36	2	—		28,15	1 u d	—	
91,66	1	—		28,71	1	—	
92,25	1	—		28,80	1	—	
94,05	1	—		31,20	1	—	
94,51	1	—		32,89	1	—	
95,77	2	95,683	3	33,27	2	33,193	2
96,45	1 u	—		33,85	1	33,779	1 u
97,60	2	97,531	2	34,85	1	34,776	1 u
97,81	2	97,727	3	36,05	1	35,976	2
98,93	2	98,857	2	37,03	1	—	
99,68	2	99,607	3	38,10	1	38,008	2
2700,10	2	2700,022	3	39,66	1	—	
00,30	2 u	—		40,87	1 u	40,799	1
01,16	1	—		42,51	2	—	
01,56	1	—		43,29	1	—	
01,92	1	—		43,44	2	43,437	3
02,21	1	02,127	1	44,98	1	44,909	1
02,61	2	02,537	2	45,18	1	45,111	2
03,70	1	—		45,40	1 u	45,328	1 u
04,48	1	—		45,70	1	—	
05,25	2	—		45,92	1	45,843	1
06,11	2	06,022	1 z. m. Fe	46,29	2	46,214	2
06,25	1 u	—		46,83	2	46,740	2
06,69	2	06,590	2 z. m. Fe	47,08	2	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2747,91	2	2747,839	2	2758,81	1	2758,685	1
48,36	1	48,312	1	59,02	1	58,880	1
48,65	1	48,579	2	59,19	1	59,039	2
48,93	2	48,853	4 r	60,14	2	60,035	2
49,04	1	49,002	2	60,90	2	60,747	1
50,25	1	50,158	3	61,28	1	61,142	2
50,87	1	50,767	1	61,72	1	61,595	2
51,00	1	—		62,45	2	62,346	4 r
51,33	1	51,217	2	62,83	1	62,705	2
53,17	2	53,054	2	64,14	1	64,007	2
53,27	1	53,170	2	64,39	2	64,261	4 r
54,54	1	—		65,30	1	—	
55,04	2	54,922	3	65,78	1	—	
55,40	1	55,270	2	66,85	1	66,735	2
56,05	2	55,947	3	67,28	1	67,147	3
56,80	1 u	—		68,45	1	68,334	1
58,47	1 u	58,331	1	69,10	2	68,988	4 r

(Schluß folgt.) S. 145

Die minimalen photographisch noch wiedergebbaren Helligkeitskontraste.

Von

Rafael Ed. Liesegang.

Einige Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Hnatek welche verständlich machen sollen, wie schwierig es ist, vergleichbare Resultate bei scheinbar geringfügigen Abänderungen der Versuchsbedingungen zu erhalten.

Es wäre „schließlich auch noch denkbar, daß Unterschiede auftreten, wenn man dieselbe Belichtungsstärke einmal durch kürzere Distanz der Lichtquelle und kürzere Expositionszeit, das andere Mal durch größere Entfernung und längere Belichtungsdauer erzeugt.“ — Derartige Unterschiede sind theoretisch wirklich zu erwarten. Es hängt dabei aber sehr viel von der Schichtdicke der Bromsilbergelatine und der Entwicklungszeit ab. [Der Abkürzung halber seien die Ausdrücke „Stark-Kurz“ und „Schwach-Lang“ gewählt. Ersterer bedeute, daß die gleiche Lichtmenge in größerer Stärke entsprechend kürzer wirke als bei letzterem.]

Stark-Kurz dringt in wirksamer Menge in größere Tiefen der trüben Schicht hinein als Schwach-Lang. Bei Stark-Kurz können AgBr-Körner verändert sein, welche an die Glasunterlage anstoßen. Bei Schwach-Lang beschränkt sich die photochemische Veränderung auf die Oberfläche der Schicht. Entwickelt man beide Platten nur kurz, so bleibt der Eindruck bei Stark-Kurz auf der Glasseite aus. Aus dieser Platte wird dann also nicht alles Entwickelbare herausgeholt. Es ist fraglich, ob Hnatek immer genügend lang entwickelt hat.

Daß das metallische Silber im fertigen Bromsilbergelatinenegativ (nicht bei den physikalisch entwickelten Kollodiumplatten) in Reliefform in der Gelatineschicht sitzt, glaube ich durch Versuche mit Persulfat bewiesen zu haben: Bei der Behandlung mit gewissen Persulfatlösungen wird die Gelatine dort löslicher, wo sie in Berührung mit metallischem Silber ist. Silberfreie Gelatine bleibt unverändert. Wendet man dieses Reagens auf einen Silbergehalt auf ein Negativ an, so bleibt die reine Gelatine in Reliefform übrig. Hierbei zeigt sich schon, daß eine ziemlich lange Entwicklung nötig ist, damit die dunkelsten Stellen ganz gelatinefrei werden, daß also der Silbergehalt bis zum Glas reichte.

Diese „Relieftheorie" kommt bei einem älteren Versuch in Betracht, an den hier erinnert sei: Zwei Bromsilbergelatineplatten wurden Schicht auf Schicht aufeinandergelegt und so in der Kamera belichtet. Das Licht gelangte also durch die Glasplatte zu Schicht I und dann zu Schicht II. Die rechte und linke Hälfte des Plattenpaares wurde mit der gleichen Lichtmenge verschieden belichtet: Rechts stark-kurz, links schwach-lang. Dann wurden beide Platten entwickelt und fixiert. Auf Platte II entwickelte sich dann nur auf der rechten Seite (Stark-Kurz) ein Bild, nicht auf der anderen. Auf dieser Seite war also ein größerer Teil des Lichts unverbraucht durch Platte I hindurchgegangen, wie auf der linken Seite. Wäre Platte I dicker gegossen gewesen, so wäre auf dieser schon dieses Licht ausgenutzt worden.

In der Versuchsfolge 251—265 von Hnatek befinden sich wahrscheinlich deshalb so manche Widersprüche, weil die Schichtdicken bei den verschiedenen Plattenarten verschieden waren. Bei den Agfaplatten 253 und 254 zeigt sich aber in der Durchsicht ein Vorteil in den Helligkeitsunterschieden von Stark-Kurz über Schwach-Lang bei 251 und 253.

Theoretisch ist es möglich, daß bei sehr schwacher und sehr langer Belichtung in der allerobersten Schicht schon Solarisationserscheinungen eintreten, welche bei der Verteilung des Lichts auf die ganze Schichtdicke bei Stark-Kurz nicht möglich gewesen wären.

In der Praxis gelingt es allerdings gewöhnlich nicht, die Vorteile auszunützen, welche größere Schichtdicken bieten würden. Deshalb konnte Lüppo-Cramer kürzlich mit Recht darauf hinweisen, daß die Schichtdicke bei den guten Handelspräparaten genüge. Ein Quälen im Entwickler würde eine Reduktion der unbelichteten Bromsilberkörner der obersten Schichtlagen oder dichroitische Schleier beim Fixieren zur Folge haben. —

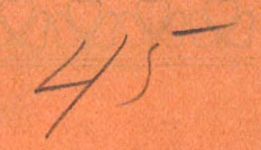
Auch die Schätzung der Schwärzung in der Aufsicht ist nicht leicht. Ich gab einmal an, daß man über- und unterbelichtete Platten auch dann erkennen könne, wenn man sie gegen einen dunklen Hintergrund hält und dann die Oberfläche betrachtet. Erkennt man das Bild als Positiv, so liegt reichliche Belichtung vor. Das metallische Silber hat hier eine weißlichere Form als bei schwach belichteten Platten. Ihr Extrem findet die in der Aufsicht weißliche Form bei den nassen Kollodiumplatten und bei den für die Ferrotypie (z. B. mit einem Azetat-Zusatz) entwickelten Bromsilbergelatineschichten. Die Aufsichtsschwärze ist also je nach der Behandlung und auch je nach der Form des ursprünglich vorhanden gewesenen Silberhaloids sehr verschieden. —

Dem Versuch von Huggins, dem es 1882 gelang, einen besonders hellen Koronastrahl außerhalb der Totalität auf Chlorsilberpapier abzubilden, legt Hnatek doch zu geringen Wert bei. Gerade hieraus wäre viel zu lernen, wenn es darauf ankommt, außerordentlich geringe Helligkeitsunterschiede (z. B. 501 : 500) abzubilden.

(Eingegangen am 27. Juli 1917.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

XVII. Band. Ausgegeben im Februar 1918 Heft 7 u. 8.



ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

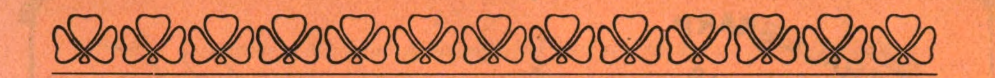


1918

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstrafse 16



Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande Mark 1.20, nach dem Auslande Mark 2.40.
Inseraten-Annahme durch Gelsdorf & Co., Eberswalde.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

G. Holst und L. Hamburger, Über eine Methode zur Bestimmung spektraler Intensitäten auf photographischem Wege. (Mit 2 Figuren im Text.)

L. Hamburger, Über Licht-Emission von Gasen und Gasgemischen bei elektrischen Entladungen. (Mit 6 Figuren im Text und 2 Tafeln.)

Fritz Schanz, Die photochemischen Vorgänge in der Photographie. (Mit 5 Figuren im Text.)

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Bergstraße 5.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVII. Band. 1918. Heft 7 u. 8.

Das Bogenspektrum des Wolframs nach I. A.

Von

Maria Belke.

(Schluß.)

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2769,88	2	2769,746	4 r	2798,57	1	2798,454	2
70,36	1	70,211	2	99,13	1	99,039	2
71,02	2	70,883	4 r	99,78	1	99,684	2
71,75	1	71,624	2	2800,03	2	99,929	4
72,61	1	72,481	2	00,12	1 u	2800,090	1
73,84	2	73,704	3	01,27	2	01,175	3
74,12	3	74,007	5 r	02,06	1	01,956	1
74,60	3	74,483	5 r	03,05	2	02,959	1
75,54	1	—		04,12	2	04,021	1
76,22	1	76,091	2	04,33	2	04,244	3
76,65	1	76,510	2	04,80	2	—	
77,40	1	77,270	1	05,74	2	05,633	2
78,80	1	78,692	1	06,04	2	05,930	2
79,41	1	—		07,81	2	07,725	2
79,81	3	79,729	2	08,00	1	07,933	1
80,40	2	80,290	2	08,66	1	08,572	2
81,96	1	—		09,34	1	09,228	1
82,25	1	—		09,69	1	09,589	1
82,79	1	—		11,24	1	11,124	1
83,21	2	83,126	3	11,65	1	11,534	1
83,79	1	—		13,23	2	13,126	2
85,97	2	85,889	1	14,65	1 u	—	
86,63	1	86,520	2	15,50	2	15,419	1
88,06	2	87,986	2	16,26	1	—	
89,20	2	89,076	3	16,40	1	—	
89,48	1	89,376	1	16,75	1	—	
89,78	2	89,683	3	17,65	1	—	
90,67	1	90,569	2	18,18	3	18,068	5 r
92,07	2	91,960	3	—		18,126	2
92,33	1	92,216	1	20,21	1	—	
92,62	1	92,528	2	20,80	1	20,713	1
92,85	3	92,702	5	21,41	1	21,317	1
93,24	1	93,100	2	21,62	1	—	
93,60	1	—		22,70	2	22,589	2
94,26	1	—		23,82	2	23,718	2
96,25	2	96,152	2	26,20	1	26,093	1
97,30	1	97,202	2	27,27	1 u	27,159	1
97,56	1	97,473	2	27,40	2	27,291	2
97,71	1	97,630	2	28,90	1	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2829,95	2	2829,833	3	2869,20	1	2869,111	2
30,41	2	30,296	3	69,69	1	69,616	1
31,50	5	31,387	5	70,65	1	—	
32,58	2	32,479	1	70,73	1	—	
33,06	1	32,959	1	71,02	2	70,914	3
33,78	3	33,634	4	71,45	2	71,376	3
34,25	1 f	34,153	1 u	72,60	1	72,504	1
35,50	1	—		73,51	1	—	
35,76	2	35,644	3	75,29	2	75,216	2
36,35	2	36,258	1	77,02	1	76,936	2
37,46	2	37,353	3	78,15	1	78,081	1
37,88	1	37,769	1	78,80	3	78,721	4
38,77	1	38,681	1	79,20	3	79,110	5 r
38,99	1	38,897	2	79,50	3	79,400	5 r
39,44	2	39,343	3	80,75	2	80,632	2
40,23	1	40,104	1 u	81,17	1	—	
40,35	1	40,226	1 u	82,28	1	82,196	1
40,85	1	—		83,37	1 u	—	
41,67	2	41,574	3	83,69	1 u	—	
42,66	1	42,569	1 u	84,29	2	84,181	3
43,89	1	43,786	1	84,73	1	84,642	1
45,01	1	44,921	1	86,03	1	85,921	1
46,49	1	—		86,75	1	—	
47,44	1	47,359	1	87,77	2	87,660	3
47,90	2	47,831	2	88,40	1	88,305	1
48,10	3	48,029	3	88,90	1 u	88,788	1
49,57	2 d	49,474	1	90,09	1	89,966	2
50,48	1	50,394	1	91,09	1	—	
50,90	2	50,806	2	92,24	1	92,121	1
52,48	1	—		92,55	1	—	
53,55	2	53,501	3	92,70	1	92,606	1
53,93	2	53,841	2	93,24	1	93,125	2
55,04	1	—		93,71	1	93,622	2
55,41	2	55,354	2	94,34	1	94,255	2
55,52	1 f	—		94,63	1	—	
56,09	2	56,033	4	94,72	1	94,618	1
56,20	1 u f	—		96,10	3	96,010	4 r
57,21	2	57,144	3	96,55	4	96,445	6 r
58,11	2	58,047	3	97,00	1	—	
58,50	1	58,428	1	97,31	1	97,197	2
58,84	1	58,747	2	98,35	1	98,252	2
59,87	1	59,783	1	2900,60	2	2900,515	3
59,96	1	59,868	1	00,94	1	00,809	2
60,25	1	60,174	1	01,89	2	01,787	2
60,80	1	—		02,15	1	02,041	2
61,53	1	61,451	2	02,30	1	02,200	2
62,54	1	—		02,72	1	02,606	1
62,87	1	—		04,17	1 f!	—	
63,10	2	63,017	3	04,91	1	04,783	3
63,98	2	63,893	2 z. m. Fe	05,28	1	05,180	2
65,40	1	65,320	2	05,70	1	05,598	1
65,65	1	65,577	1	06,67	1	06,581	1 u
66,15	3	66,071	4	06,83	1	06,731	2
66,46	2	66,383	2	07,36	1	07,260	2
67,65	1	67,566	1 z. m. Fe	08,35	1	08,264	2
68,86	1 f!	—		08,49	1 f	08,398	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2909,21	2	2909,125	3	2955,03	2	2954,914	3
09,72	1	09,632	1	56,78	1	56,676	1
10,57	3	10,481	4	56,93	1	—	
11,12	3	11,001	4	57,66	1	—	
12,32	1	12,245	2	58,05	1	57,931	1
12,85	1	—		58,87	1	58,730	1
15,20	2	15,112	2	58,96	1	58,846	1
15,70	2	15,588	3	60,29	2	60,146	3
16,19	1	16,109	2	61,15	1	61,023	1
17,38	1	17,300	2	61,83	1	61,715	1
17,79	1	17,669	2	63,56	1	—	
18,35	2	18,253	4	63,93	1	63,783	1
18,74	1	18,633	2	64,66	3	64,520	5
19,39	1	19,300	1 u	66,00	1	—	
19,80	1 u	—		66,10	1	—	
21,25	2	21,121	2	66,69	2	66,578	3
22,03	1	21,906	1	67,20	2	67,073	2
23,21	2	23,100	4	67,66	2 u	67,554	2
23,65	2	23,548	4	68,35	1	—	
25,25	3	25,132	3	68,47	1 u	—	
26,55	1	—		68,90	1	—	
27,10	2	26,984	3	69,75	2	69,638	1
27,64	1	27,532	1	71,34	1	—	
28,04	1	27,934	2	71,80	2	71,675	3
28,30	2	28,196	2	72,64	1	72,497	1
28,75	2	28,661	2	73,05	2	72,919	3
30,26	2	30,155	3	74,16	1	74,027	2
32,13	1	32,047	1	74,47	1 u	—	
32,31	1	32,221	1	76,60	1	—	
33,10	1	—		76,90	2	76,802	3
35,10	3	34,994	5 r	77,24	2	77,104	3
35,71	1	35,632	2	77,34	2	77,214	3
36,11	2	36,014	4	77,79	1	—	
36,76	2	36,680	2	78,75	1	—	
37,26	2	37,149	3	79,85	1	79,727	3
37,73	1	37,673	1	79,98	3	79,860	5
38,60	1	38,508	2	81,26	1	—	
39,15	2	39,055	3	81,75	1	81,636	1
39,27	1	39,185	2	82,75	2	82,620	3
40,30	1	40,210	1	82,9	1 u	—	
41,04	1	40,954	2	84,28	2	84,154	3
41,34	1	41,255	2	85,78	1	85,668	1
42,25	1	—		85,98	1	—	
42,56	1	42,459	2	86,30	1	86,192	1
43,43	1	43,338	2	87,40	1	—	
44,06	1	43,972	2	88,07	1	87,968	1
44,51	5	44,410	7 r	89,00	1	—	
45,75	1	—		90,61	2	90,512	3
46,60	1	46,527	1	90,83	2	90,719	3
47,08	5	46,992	8 r	92,08	1	—	
47,50	3	47,393	6	92,30	1	92,181	1
49,20	1	49,130	1	93,06	1	92,932	2
50,80	1 u	—		93,73	3	93,616	4
51,54	1	51,418	1	95,38	3	95,264	3
51,91	1	—		95,86	1	95,745	1
52,39	2	52,298	3	96,13	1	95,994	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
2997,10	1	2996,982	2	3048,20	1	3048,131	1
97,75	1	97,612	2	48,73	2	48,667	2
97,91	3	97,794	5	49,11	2	49,009	2
98,40	1	98,290	1	49,45	1	49,360	1
98,81	1	—		49,79	2	49,694	6 r
3000,33	2	3000,243	3	50,10	1 u	50,009	2
00,50	1	—		51,42	1	51,300	2
02,09	2	01,983	3	51,55	1 u	—	
02,95	1	02,827	2	52,02	1 d	51,935	1
04,35	1 u	—		52,94	1	52,827	1
05,13	1	05,012	2	53,08	1	—	
06,43	1	06,319	2	54,14	2	54,020	3
06,77	1	06,660	1	55,52	2	55,401	3
07,47	1	07,410	1	56,35	1	56,229	2
08,85	1	08,764	1	58,65	1 u	—	
09,20	3	09,085	5	58,89	1 u	—	
10,55	2	10,426	2	59,96	1	59,825	1
10,80	1 u	—		61,80	1 u	—	
11,81	1	11,682	2	62,65	2	62,601	2
13,32	2	13,206	2	63,06	1	62,893	1
13,93	3	13,796	3	63,33	2	63,183	3
16,57	3	16,475	5	63,71	1	—	
17,55	3	17,447	6 r	65,07	2	64,938	1
18,05	1	17,942	1	65,46	1	—	
20,33	1	20,220	2	65,77	1	—	
21,74	1	21,620	2	66,01	1	—	
22,12	1	21,996	2	66,54	1	—	
23,27	1	23,162	1	68,35	1	—	
23,76	1	—		69,62	2	69,470	1
24,60	2	24,506	2	71,06	1	—	
25,01	3	24,931	5	71,84	1	—	
25,38	2	25,268	3	73,13	1 u	—	
26,76	1	26,683	3	73,43	3	73,287	1
26,85	3	26,794	3	73,85	2	73,695	2
27,62	1	—	2	74,25	2	74,094	3
27,87	1	27,804		74,51	1	—	
29,30	1	29,227	1 z. m. Fe	75,37	1	75,227	1
30,44	1	—		75,46	1	—	
31,47	1	—		76,30	1	76,182	1
32,53	1 u	—		76,95	1	—	
33,65	3	33,585	2	77,63	1	77,529	1
34,29	2	34,204	3	79,15	1	—	
36,73	1 u	36,669	1	79,35	1	79,235	2
37,52	1	—		80,17	1	—	
38,57	1	—		80,55	2	80,431	2
38,80	2	38,720	1	80,83	2	80,709	2
39,40	2	39,320	3	81,52	1	81,385	1
41,84	2	41,749	2 z. m. Fe	82,00	2	81,875	2
41,96	3	41,876	5 r	84,35	1	—	
42,38	1	42,287	1	84,53	1	—	
42,54	1	—		85,00	4	84,834	2
43,10	1	43,020	1	—		84,918	2
43,91	4	43,819	6	85,46	1	—	
45,67	1	45,585	1	85,73	1	—	
46,53	3	46,452	5 r	87,10	2	86,981	2
47,62	2	47,572	2 z. m. Fe	87,78	1	87,650	1

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3089,19	1	3089,066	2	3136,16	2	3136,076	3
89,28	2	89,193	2	36,67	1	—	
89,42	2	89,321	2	37,75	1	37,641	2
90,17	1	—		38,03	1	37,921	1
90,55	1	90,425	1	38,99	1	38,886	1
90,70	2	90,593	2	39,53	1	39,430	1
92,39	2	92,293	2	40,26	1	—	
92,64	1	—		40,54	2	40,420	2
93,45	1	—		40,87	2	40,758	3
93,63	3	93,515	5	41,30	1	41,183	1
94,15	1	94,034	1	41,53	2	41,430	3
94,80	1	—		42,25	2	42,154	3
95,15	1 u	—		42,83	1	—	
96,14	1	96,013	1	43,30	1 u	43,228	2
96,57	1	—		45,33	1	—	
96,97	1	—		45,64	2	45,545	3
98,55	2	98,449	2	45,90	1 u	—	
99,15	1	—		46,48	2	46,359	2
3101,48	1 u	—		48,20	1	—	
01,69	1 u	—		49,98	1	49,855	2
02,32	1 u	—		52,18	1 d	52,000	1
03,18	1	—		52,60	1	52,395	1
04,03	1	—		53,09	2	52,958	3
04,20	1	—		55,20	2	55,095	2
04,55	1	3104,422	1	55,63	1	55,518	2
06,02	3	05,879	4	57,15	1	—	
07,35	3	07,233	4	58,93	1	58,805	3
08,12	3	08,019	3	59,30	2	59,185	1
11,23	2	11,122	2	59,67	1 d	59,420	1
12,07	1	11,961	1	60,14	1	60,020	2
12,99	1	—		62,05	1	—	
14,70	1	14,583	1	63,52	3	63,419	4
15,60	1 u	—		64,12	1	—	
16,34	1	16,215	1	64,54	2	64,442	4
16,45	1	—		65,49	2	65,380	3
17,00	1	16,869	1	66,84	1	66,744	1
17,49	1	17,389	1	67,35	1	—	
17,70	3	17,580	3	67,69	1	67,583	3
18,46	2	18,360	1	69,98	1	68,975	1
18,89	1	18,790	1	70,04	1	69,938	2
19,35	1	—		70,34	2	70,212	3
19,88	2	19,773	3	71,75	1	—	
20,29	3	20,192	3	76,05	1	75,954	2
20,85	2	20,738	2	76,69	3	76,602	4
21,26	2	21,170	2	77,30	3	77,187	2
21,94	1 u	—		78,11	1	—	
24,60	1	24,511	1	78,35	1	78,254	2
24,86	1	24,737	1	79,15	2	79,964	3
25,49	2	25,363	3	79,53	1	—	
27,45	2	27,344	3	80,41	1	80,307	1
28,06	1 u	—		80,85	2	80,750	4
30,25	1	30,164	1	81,93	2	81,819	2
30,57	1	30,465	1	82,97	2	82,860	3
31,14	1 u	—		83,62	2	83,518	3
33,79	1 u	33,724	1	83,85	1	83,750	1
34,00	3	33,895	4	84,16	2	84,051	3

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3184,53	2	3184,423	3	3238,61	1	3238,494	2
85,30	1	85,210	1	38,78	1 u	38,692	1
86,84	1	86,746	2	41,55	1	41,409	1
87,05	1	—		42,15	2	42,026	3
87,85	1	87,769	1	43,45	1 f	—	
88,48	1	—		49,96	1	—	
89,33	2 f	89,239	3	51,39	2	51,219	2
91,35	1	—		52,45	2	52,289	3
91,70	3	91,577	1	52,77	1 u	—	
92,50	1	92,392	1	54,50	2	54,353	4
93,02	1	—		55,20	1 f!	55,062	1
94,65	1 u	—		56,06	2	55,959	2
95,16	1	95,071	2	56,34	2	56,227	3
96,13	1 u	—		56,59	1 u	—	
98,37	1 f	—		58,27	1	58,137	2
98,93	3	98,843	5	59,56	2	59,434	1
99,40	1	99,308	1	59,80	3	59,659	2
3200,06	2	99,966	2	61,30	2	61,160	3
00,53	1	—		63,24	2	63,099	3
00,83	1	3200,729	1	64,49	1	64,337	1
01,69	1 f!	01,579	1	65,27	2	65,145	2
03,15	1	03,054	2	66,21	1	—	
03,46	1 f!	—		66,30	1	—	
05,63	1	05,503	2	66,75	2	66,618	3
06,00	1	—		66,89	2	66,762	2
06,50	1 f!	—		68,25	1	68,128	2
07,37	3	07,248	5	68,70	1	68,582	1
07,88	1	07,799	1	69,04	2	68,924	2
08,18	1	08,098	2	69,75	2	69,626	2
08,36	2	08,279	4	70,39	2	70,269	2
08,65	1	08,566	2	71,75	1 u	—	
10,85	1	—		72,13	1	—	
13,28	1	13,142	1	73,27	1	—	
15,23	1 u	—		73,61	1	—	
15,70	4 f	15,578	2	74,74	1 u	—	
16,33	1 u f	—		77,04	1	—	
17,83	1	—		78,65	1 u	—	
18,75	2	18,612	3	79,12	2	79,035	1
20,21	2	20,070	3	79,30	1	—	
21,37	3	21,220	5	79,70	2	79,588	2
21,76	1	21,625	2	80,40	1	—	
22,06	3	21,919	3	82,07	2	81,944	3
22,82	1	—		83,69	1	83,561	1
23,26	1	23,126	2	84,42	1	—	
25,77	2	25,636	2	85,14	1	—	
26,07	1	—		86,13	1	—	
27,64	1	27,498	2	86,70	1 f!	86,570	1
28,36	1	—		88,85	1	—	
29,77	2 u	29,645	2	90,64	1	90,513	1
32,29	1	32,135	2	90,77	1	—	
32,37	1	32,232	1	91,16	1	—	
32,65	2	32,489	2	91,65	1	—	
32,78	2	32,654	2	91,82	1	—	
35,14	2 d	34,996	2	92,95	1	92,804	1 u
36,03	1	35,922	2	93,05	1	—	
37,23	2 Mo?	37,091	3	93,84	3	93,711	3

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3295,70	1 u	—		3350,75	1	—	
96,32	1	—		51,33	1	—	
98,25	2	3298,128	2	52,14	1	—	
98,73	1	—		53,10	1	—	
99,45	1	—		53,70	1	3353,552	1
99,85	1 u	—		53,88	2	53,736	2
3300,49	1	—		54,60	2	54,451	5
00,97	4	3300,819	5	56,85	1	—	
01,93	1	—		57,24	1	—	
02,95	1	—		58,57	1	—	
03,45	1	—		58,75	1	—	
03,76	1	—		60,90	1	—	
04,60	1	—		61,26	1	61,101	1
05,69	1	05,565	2	62,01	1	—	
06,47	1	—		62,11	1	—	
09,60	1	09,475	2	63,50	2	63,341	2
11,25	1	—		63,93	1 Mo?	—	
11,53	3	11,389	4	65,04	1 u	—	
14,15	1	14,021	1	66,06	1	65,941	1
14,66	1	—		67,35	1	—	
15,23	2	15,094	2 u	67,70	1	—	
16,22	2	16,091	3	67,78	1	—	
17,03	1	—		69,83	1	69,692	1
17,21	1	—		70,31	1	—	
18,12	2	17,997	2	70,65	1	70,520	1
19,79	1	—		70,82	1	—	
20,50	2	20,364	3	71,21	3	71,052	2
21,26	1	—		71,50	2	71,358	2
21,73	2.	21,569	2	73,38	1	—	
22,40	2	22,253	2	73,89	3	73,756	3
23,55	1	—		75,26	2	75,120	2
24,20	1	—		76,26	1	76,147	1
24,82	1	—		77,04	1	—	
25,10	1	—		78,65	1	—	
26,33	3	26,194	5	78,82	1	—	
26,51	1 u	—		79,20	1	—	
27,75	1	27,629	2	79,40	1	—	
28,25	2	28,121	2	80,13	1	—	
30,70	1	—		81,89	2	81,735	2
31,84	4	31,678	5	82,25	1	82,097	1
36,69	1	—		82,75	2	82,606	2
36,99	1	—		84,48	2	84,340	2
37,63	1	—		84,75	1	—	
37,82	2	37,682	1	85,03	1	—	
40,26	1 u	—		85,95	1	—	
41,60	1 u	—		86,23	2	86,102	2
42,12	1 u	—		86,93	1	—	
42,63	1	42,462	2	88,95	2	88,830	2
43,39	2	43,247	3	91,24	2	91,102	2
43,54	2	43,417	1	91,58	2	91,531	2
43,99	1	—		92,88	1	—	
44,56	1	44,446	1	93,88	1	—	
45,24	2	45,090	2	94,76	1	—	
46,00	2	45,858	3	95,61	1	—	
46,24	1	—		95,95	2	95,817	2
49,19	1	—		97,60	1	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3398,13	2	3398,099	2	3447,37	1	—	
98,73	1	—		47,82	1	—	
99,06	1	—		48,06	1	—	
3400,65	1	—		48,30	1	3448,222	1
01,55	1	3401,396	1	48,92	2	48,842	3
02,05	1	01,892	1	49,42	1	—	
02,90	1	—		49,53	1	—	
03,94	1	—		49,97	1	—	
04,37	1	04,229	1	51,89	2	51,752	2
04,94	1	04,802	1	52,06	1	—	
05,40	1	05,276	1	52,75	1	52,630	1
06,95	1	06,834	1	56,50	1	—	
07,75	1	07,639	1	57,50	1	57,372	1
08,51	2	08,388	3	57,84	2	57,726	3
09,15	1	—		58,44	1	58,325	2
09,59	1	09,442	1	59,15	1	—	
09,75	1	—		59,65	2	59,527	2
10,64	1	—		61,48	1	—	
11,04	1	10,880	1	61,83	1	—	
11,15	1	—		63,37	2	63,252	3
12,20	1	—		63,65	1	63,515	1
13,11	3	12,969	3	65,53	1	—	
13,70	3	13,539	3	67,00	1 u	—	
15,68	1	—		68,01	1	67,885	1
16,75	1	16,626	1	68,52	2	68,405	3
18,38	1	—		71,49	1	—	
18,63	1	—		76,00	2	75,836	3
19,40	1	19,288	1	76,66	1	—	
20,48	1	20,358	1	77,40	1	—	
22,07	2	—		78,09	2	77,951	3
23,45	1	23,302	1	78,82	1	—	
23,94	1	—		79,05	1	—	
24,98	1 u	—		80,63	1	—	
25,17	1 u	—		81,49	1	—	
25,67	1	25,546	1	81,98	2	81,828	3
27,85	3	27,720	3	82,94	1	—	
29,72	3	29,604	3	85,44	2	85,295	1
30,36	1	30,269	1	85,65	2	85,507	3
30,52	1	—		86,27	1	—	
31,00	1	—		89,44	2	89,293	2
33,22	1	—		91,07	1	—	
33,94	2	33,791	2	91,28	1	—	
34,93	1	—		91,97	1	91,836	1
35,36	1	—		92,44	1	—	
35,83	1	35,724	1	93,17	1	—	
38,35	1	—		93,35	1	93,198	1
38,93	1	38,824	1	94,92	1	—	
39,04	1	—		95,42	4	95,250	5
40,10	1 u	—		99,78	1	99,633	1
42,06	1	41,975	1	3500,45	2	3500,287	3
43,13	3	43,014	3	03,19	2	03,044	2
44,72	1	44,614	1	03,72	1	03,567	2
45,50	1	45,411	1	04,56	1	—	
45,81	1	45,726	2	04,79	1	04,658	1
46,99	1	—		06,78	1	06,649	2
47,20	1	—		07,44	2	07,294	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3508,04	1	—		3565,78	1	—	
08,23	1	—		67,40	1	—	
08,90	2 f	3508,746	3	67,81	1 u	—	
09,16	2	09,025	2	68,19	2	3568,045	1
09,82	1	09,674	1	68,55	1	—	
10,20	3	10,041	5	69,15	2	68,993	3
12,77	1	—		69,36	2	69,233	2
16,11	1	15,971	1	69,74	1	—	
16,89	1	—		70,82	3	70,662	6
17,64	2	17,516	2	72,63	2 f!	72,477	1
18,61	2	18,485	3	73,56	2	73,415	2
21,87	1	21,717	2	74,10	1	—	
22,05	2	21,916	3	75,38	3	75,230	2
24,37	1	24,243	1	76,10	3 d	75,979	3
24,79	1	—		76,51	2	76,384	2
27,00	2 f!	26,859	3	80,45	1	—	
27,13	2 f	27,004	3	81,37	2	81,233	2 z. m. Fe
27,74	1	—		82,02	1 f	—	
28,06	1	—		82,37	1	82,242	1
28,64	1	—		83,07	1	—	
29,71	1 f!	29,600	1	84,26	2	84,109	3
30,88	1	30,761	2	89,80	2	89,699	1
31,16	1	31,027	2	91,00	2	90,830	4
31,23	1	—		91,91	1	91,771	1 u
35,41	1	—		92,13	1	—	
35,70	3	35,551	1	92,56	2 f!	92,426	4
37,60	3	37,455	4	93,00	1	—	
38,74	1	38,634	2	93,13	1	—	
39,45	1	—		93,70	1	—	
40,05	1	—		94,15	2	93,979	2
40,86	2	40,741	2	94,71	2	94,538	2
41,76	2	41,648	2	95,05	2	—	
42,77	1	—		96,60	1	—	
43,22	1	—		96,78	1	—	
43,83	1	43,719	1	97,43	2	97,271	3
44,93	1	44,801	2	97,86	1	97,721	1
45,09	1	44,981	2	98,12	1	—	
45,39	4	45,234	6	99,04	2	98,885	3
47,58	1	47,480	1	3600,45	1	—	
48,36	1	48,269	2	01,99	1	—	
49,17	1 f!	49,063	1	04,04	1	—	
50,85	1	50,694	1	06,22	3	3606,074	3
50,99	2	50,850	3	06,44	3 d	06,344	2
51,16	2	51,037	3	07,20	2	07,070	3
51,43	1	51,282	1	13,94	2 -!	13,793	2
52,49	1	—		14,39	1	—	
54,35	2	54,220	3	14,95	1	—	
55,34	1 f!	—		15,67	1	—	
55,90	1	55,760	1	16,53	1	—	
57,35	2	57,213	3	17,67	6	17,522	8 r
59,23	1	—		19,93	1	—	
59,85	2	59,714	2	22,51	2	22,352	3
60,24	1	—		23,66	1	23,513	2
61,41	1	—		24,63	1	—	
63,61	2	63,457	2	25,57	2	25,408	3
65,32	1	—		27,39	2	27,246	3

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3628,54	1 f	—		—		3683,399	3
30,47	2	3630,324	3	3684,07	2	83,945	3
30,96	2	30,830	3	84,81	2	84,663	2
32,10	4	31,959	5	85,15	1	85,023	2
32,85	2	32,719	2	85,74	1	—	
33,72	1	—		88,20	3	88,069	5
35,55	1 u	—		88,57	1	88,423	2
36,85	1	36,740	1	89,19	1	—	
37,51	2	37,393	3	90,03	2	89,877	3
38,04	1	37,942	1	90,43	2	90,261	3
40,27	2	40,144	3	91,72	1	—	
41,53	3 f	41,419	5	92,88	1	92,725	1
42,00	1	41,862	2	94,65	2 f	94,503	1
42,96	1	—		95,08	1	—	
43,44	1	—		95,36	1	—	
45,70	1 f!	45,602	1	97,00	1 u	—	
46,65	2 f!	46,530	2	97,60	1	—	
47,28	1	—		98,85	2	98,715	2
47,64	2	47,531	3	99,55	2	99,411	3
49,15	1	49,023	1	3700,78	1	—	
51,13	2	51,008	3	02,46	2	3702,316	3
52,90	1	—		03,50	2	—	
53,69	1	—		03,75	2	03,596	2
54,32	2	54,204	3	04,94	2	04,791	2
56,30	1 u	—		05,64	2	05,485	2
56,80	1	56,680	1	08,09	4	07,929	6
57,73	1 f!	57,590	3	08,67	1 f!	—	
58,51	1	58,368	1	10,43	1	—	
59,48	2	59,315	1	11,62	1	11,481	1
59,68	1	—		13,17	1	—	
60,30	1	60,171	1	14,36	1	14,238	2
60,54	1	60,369	1	14,98	1	—	
60,77	1	60,609	2	15,17	1	15,046	2
61,39	1	—		16,20	1 f!	—	
63,30	1	63,150	1	16,55	1	—	
63,52	2	63,360	3	16,86	1	16,735	1
63,98	1	63,824	1	17,23	2	17,099	2
66,04	2	65,881	2	19,52	2	19,412	3
66,98	1 u	66,814	1 u	20,65	1	20,522	2
67,33	2	67,183	3	22,39	2	22,254	3
67,85	2	67,719	3	24,00	1	—	
68,80	2	68,664	3	25,29	1	25,171	2
69,45	1	—		28,00	1 u	—	
70,95	1	70,771	1	28,40	1	28,285	1
72,33	1	72,181	1	29,32	1	—	
73,02	1 u d	—		30,57	2	30,429	3
74,35	1	—		32,71	1	32,552	1
74,72	2	74,584	3	36,34	1 f!	36,220	1
75,69	3	75,559	3	38,00	1	—	
76,47	1	—		38,28	1	—	
76,94	2	76,805	2	39,05	2	38,899	2
79,72	2	79,614	3	39,64	2	39,488	2
80,79	1	—		41,89	2 f	41,714	3
81,02	1	—		42,80	2	42,689	2
82,24	3	82,101	5	43,98	1	43,820	2
83,50	3	83,316	3	44,25	1	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3745,05	1 u	—		3805,63	1	—	
47,60	1 u	—		07,80	1	—	
49,81	2	3749,661	3	08,00	1	—	
50,82	1 u	—		09,37	3	3809,239	5
51,60	1	51,432	2	10,05	1	—	
53,64	1	53,487	1 u	10,54	2	10,395	3
54,30	1 u	—		10,96	2	10,804	4
55,02	1	—		12,83	1	—	
55,64	1	—		15,91	1	—	
56,53	1	—		16,53	2	16,393	1
57,01	1	56,878	1	17,62	4	17,489	6
57,24	2	57,093	3	20,25	2	20,115	2
57,50	1	57,345	1	24,26	2	24,148	1
58,05	2	57,929	3	24,49	2	24,392	2 u
60,25	2	60,133	4	26,35	2	26,198	2
60,79	1	60,644	2	27,05	1	—	
61,79	1	61,623	2	27,48	1	—	
64,48	1	64,316	2	29,00	1	—	
65,47	1	—		29,24	2	29,133	3
67,58	1	67,419	1	30,26	1	—	
67,99	2	67,846	2	30,85	1	30,723	2
68,60	3	68,448	5	31,13	1 u	—	
69,35	2	69,213	3	32,41	1	—	
70,04	2	69,869	3	32,78	1	32,647	1
70,75	1	70,608	1	33,00	1	—	
72,20	1	—		34,19	1	34,047	1
72,61	2	72,430	2	35,19	3	35,058	5
73,85	2	73,707	4	36,01	1	—	
75,57	1	75,447	2	36,63	1	—	
78,28	1	78,144	1	37,07	1	36,966	2
78,69	1	78,556	2	38,41	1	—	
78,80	1	78,684	2	38,63	3	38,514	4
80,11	1	79,971	1	39,36	1	—	
80,91	3	80,770	5	42,46	2	42,307	2
81,74	1	—		46,32	3	46,225	5
81,97	1	81,836	2	47,37	1	—	
82,80	1	—		47,61	2	47,501	3
83,85	2	83,731	3	51,47	1	—	
85,20	1	—		51,70	1	51,570	1
86,51	1	86,375	2	52,13	1	—	
86,81	1	—		52,96	1	52,834	1
91,13	1	—		53,35	1	—	
91,34	1	—		53,65	1	—	
91,94	1	—		53,90	1	—	
92,90	2	92,768	4	55,66	2	55,548	3
93,46	1	—		57,44	1	57,293	1
94,49	2	94,349	3	59,41	2	59,298	3
96,43	2	96,290	2	61,20	2	61,060	2
97,07	1	—		61,36	2	61,240	2
99,05	1	98,926	2	63,60	1	63,475	1
3801,68	2	3801,527	2	64,21	2	64,108	3 Mo?
02,08	2	01,925	3	64,49	2	64,335	3
03,09	1	02,938	1	65,47	1	65,324	1
03,60	1	—		66,18	2	66,054	2
04,25	1	04,087	2	67,53	1	—	
05,13	1	—		68,11	3	67,986	5

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
3868,70	1	3868,579	2	3944,95	1	3944,803	1
69,20	1	—		45,33	1	—	
69,46	1	—		46,13	1 u	—	
72,63	1	—		46,44	1	46,313	1
73,00	3	72,835	4	48,13	2	47,991	3
74,55	2	74,414	2	50,25	1	—	
75,80	2	75,691	2	51,31	1	—	
78,66	1	—		52,04	1	51,883	1
79,14	1	—		52,40	1	—	
79,34	1	—		52,67	2	52,529	3
80,20	1	80,081	1	53,04	1	52,909	2
80,89	1	—		53,30	2	53,166	3
81,25	1	—		53,87	1	53,720	1
81,54	3	81,402	5	55,43	3	55,317	4
83,96	1	83,837	1	59,04	2	58,884	3
86 59	1	86,451	2	61,90	1	—	
89,04	1	—		62,48	2	62,335	3
90,57	1	90,430	1	63,85	1	—	
90,90	1	90,750	1	65,14	1	65,003	2
91,41	1	—		65,30	2	65,150	3
92,48	1	92,338	1	66,90	1	—	
92,85	2	92,729	3	68,31	1	68,173	1
93,60	1	93,478	1	68,72	2	68,594	2
94,07	1	93,930	1	69,33	2	—	
98,07	2	97,914	2	70,98	3	70,806	3
3901,96	2	3901,835	1	72,15	1	72,002	1
02,84	1	—		72,98	1	—	
03,47	1	03,301	1	73,45	1	—	
04,12	1	03,987	1	75,61	2	75,470	3
06,12	1	05,980	2	76,05	1	75,897	1
07,35	1	07,211	1	76,45	1	76,289	1
11,45	1 u	—		79,43	2	79,293	2
12,96	1	12,824	1	80,47	1	—	
15,75	1 u	—		80,82	2	80,649	3
16,54	1	—		81,43	1	—	
17,75	1	17,641	1	83,07	1	82,876	1
18,75	2	18,603	2	83,15	1	82,969	2
20,21	1	—		83,47	2	83,294	3
22,48	1	22,339	1	87,69	1	—	
24,51	2	24,377	2	88,18	1	88,017	1
24,85	2	24,699	2	91,40	2	91,232	2
26,15	2	26,040	2	91,70	1	—	
30,36	1	—		92,94	1	92,760	2
30,60	2	30,485	2	94,09	1	93,913	1
31,10	2	30,976	2	94,97	1	—	
32,08	1	—		97,27	1	97,142	2
34,74	1	—		97,50	1	—	
35,18	2	35,048	3	97,92	1	—	
35,55	1	35,441	1	98,28	1	98,165	2
36,35	1	36,239	2	98.92	1	98,762	2
37,11	2	36,993	3	99,34	1	—	
37,76	2	37,637	2	4000,84	2	4000,702	4
39,59	1	39,450	2	01,54	2	01,379	3
40,08	1	—		05,60	2	05,408	3
41,98	1	41 837	2	06 06	1	—	
42,52	1 u	42,381	2	08,91	10	08,769	8

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
4010,55	2	4010,384	2	4079,44	1	—	
11,16	1	—		79,96	1	4079,794	1
11,47	1	—		82,22	1	—	
11,96	1	—		83,13	3	82,972	4
13,35	1	—		83,87	1	83,722	1
15,08	1	14,943	1	87,59	1	—	
15,39	3	15,229	4	88,50	3	88,340	4
16,24	1	16,114	1	88,95	2	88,778	2
16,67	3	16,535	3	89,24	1	—	
17,49	1	—		89,56	2	89,392	2
18,45	1	18,312	2	90,50	1	—	
19,37	3	19,238	4	90,83	1	90,646	2
22,00	1	—		91,26	1	—	
22,27	2	22,123	3	91,40	1	—	
23,02	1 u	—		92,57	2	92,398	2
25,35	1	—		93,34	2	93,151	2
28,92	2	28,798	3	95,88	2	95,710	3
29,14	1	29,030	1	97,85	2	97,673	2
29,74	1	29,615	1	98,67	1	—	
30,10	1	—		99,21	2	99,029	2
31,81	1	—		4101,10	2	4100,899	1
32,54	1	—		02,05	1	01,855	1
35,50	2	35,368	2	02,85	5 R	02,713	5
36,99	2	36,870	3	06,86	1	—	
39,46	1	—		07,98	1	—	
40,01	2	39,869	2	08,69	2	08,538	2
40,72	1	40,600	2	09,90	3	09,758	4
42,53	1	42,402	1	10,75	2	10,573	2
44,05	1	43,909	1	11,97	3	11,819	4
44,43	2	44,300	2	12,64	1	12,487	1 u
45,74	4	45,615	5	14,98	1	—	
46,82	2	46,716	2	15,73	2	15,588	2
48,05	2	47,948	2	18,21	2	18,060	3
48,44	1	48,266	1	18,36	2	18,189	3
48,99	1	—		19,14	1	—	
52,50	1	—		21,05	2	20,863	2
54,09	2	53,948	3	22,21	2	22,025	1
55,38	1	55,243	1	23,25	2	23,064	1
55,79	1	—		23,99	1	—	
57,60	1	—		25,84	2	—	
59,07	1	—		26,97	2	26,808	3
59,40	1	—		27,42	1	—	
60,85	2	60,716	2	30,20	1	—	
64,94	3	64,799	3	32,39	1	32,216	1
65,50	1	—		33,60	2	33,492	1
66,16	1	66,005	1	36,53	1	—	
67,08	2	—		37,62	3	37,475	5
69,32	1	—		38,19	2	38,030	2
70,00	1	69,804	2	38,47	2	38,308	2
70,77	3	70,618	4	39,48	2	39,325	1
72,11	2	71,939	2	40,20	1	40,044	1
73,34	2	73,161	2	40,58	1	40,410	1 u
74,03	1	—		42,43	2	42,261	2
74,53	8 R	74,374	6	45,32	2	45,168	2
77,23	1	77,067	1	46,09	2	45,953	2
78,29	1	78,136	1 u	49,55	1	49,445	1

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
4149,90	1	4149,749	1	4219,53	3	4219,383	5
52,36	1 u	—		20,45	1	—	
52,75	1	—		20,71	1	—	
54,83	3	54,678	2	21,90	1	—	
56,20	1	—		22,23	3	22,061	3
59,15	1 u	—		24,95	2	24,768	2
59,80	1 u	59,625	1 u	26,51	1	26,348	1
59,96	1	59,793	1	27,05	2	26,922	1
60,23	1	60,039	1	29,28	1	—	
60,55	2	60,353	1	31,50	1	—	
61,67	1	—		31,90	1	31,745	1
63,84	1	—		32,13	1	—	
64,13	1	—		32,76	1	—	
64,85	1	—		33,17	2	33,006	1
65,34	1	—		34,51	3	34,358	2
66,33	2	66,151	2	36,76	1	—	
67,05	1	—		40,30	2	40,150	2
68,85	2	68,664	2	41,62	4	41,451	3
70,20	1	—		43,51	1	43,359	1 u
70,73	3	70,538	3	43,80	1	43,642	1
71,40	3	71,189	5	44,52	5	44,374	4
71,99	1	—		45,70	1	—	
75,80	1	—		49,00	1	—	
76,19	1	—		49,61	2	49,464	2
76,80	1	—		51,01	1	—	
78,02	2	77,835	1	51,98	1	—	
80,40	2	80,245	1	52,07	1	—	
81,03	1 u	—		53,40	1	—	
81,55	2	—		54,20	2	54,066	2
82,50	1	—		54,46	2	54,29	1 u
83,04	1	—		54,80	1	—	
83,87	2	83,674	1	55,75	1	—	
83,96	2	83,834	2	58,15	1	—	
86,15	2	86,016	1 u	58,69	2	58,532	1
89,30	1	89,176	1	59,53	3	59,362	5
90,33	1	—		60,10	1	59,942	1
91,05	1	—		60,47	2	60,299	3
93,98	1	—		62,45	1	—	
94,12	1	—		63,49	3	63,318	5
97,72	1	—		65,06	1	—	
99,80	2	99,631	2	65,15	1	—	
4200,20	2	4200,031	2	66,70	2	66,547	3
01,06	1	—		67,93	1	—	
04,00	2	03,825	2	68,22	1	68,054	1 u
04,59	3	04,415	3	69,53	4	69,399	5
05,75	1	05,560	1 u	70,00	2	69,784	3
06,43	1	06,253	1 u	71,03	1	70,910	1 u
07,23	3	07,056	3	72,48	1	72,314	1
09,95	1	—		72,85	1 u	—	
10,38	1	—		73,89	2	73,694	2
13,05	1	—		74,72	2	74,554	3
14,22	1 u	—		75,10	1	74,939	2
15,15	1	—		75,33	1	75,153	1 u
15,52	2	15,387	2	75,64	2	75,497	3
18,71	2	18,561	2	76,20	1	76,030	2
19,17	1	—		76,89	2	76,752	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
4277,10	1 u	—		4343,69	1	—	
77,42	1	—		44,78	1	—	
78,05	1	—		45,14	1	4344,977	1
78,56	1	4278,416	1	45,95	2	45,846	3
80,49	1	—		46,40	1	46,294	1
81,40	1	—		47,14	2	47,014	3
82,57	2	—		47,65	2	47,517	2
83,44	1	—		48,21	2	48,129	2
84,00	2	83,813	2	49,12	1	—	
86,18	2	86,021	3	53,30	1	53,115	1
86,35	1 u	86,226	1	53,46	1	53,304	2
87,16	1	—		54,86	1	54,731	1
88,50	1	—		55,07	1	54,908	1
90,31	1	90,152	1	55,33	2	55,179	3
91,70	1 u	—		61,25	2	61,075	1
92,30	1	—		61,71	1	61,550	1
92,90	1	92,743	1	62,00	2	61,822	3
94,25	2	—		63,95	1	—	
94,77	10	94,623	6 r	64,94	3	64,795	4
95,15	2 u	95,012	1	—		65,975	2
95,84	1 u	—		66,18	3	66,080	3
98,55	1	98,420	1	66,50	1 u	66,359	1
4302,28	8	4302,123	6	68,95	1	68,773	1
03,65	1	—		71,00	1	—	
05,08	1 u	—		71,92	1	71,749	1
05,50	1	—		72,72	3	72,539	3
05,79	1	05,634	1	73,28	1	—	
06,52	1	—		78,67	3	78,501	3
07,04	3	06,886	1	80,20	1	80,130	1
07,79	3	07,645	4	85,02	3	84,868	3
09,10	1	08,963	2	86,96	2	86,780	2
10,05	1	—		87,64	1	—	
10,44	1	10,266	2	90,03	2	89,851	3
11,78	1	—		94,28	2	94,092	2
12,53	1	12,354	2	94,74	1	—	
16,96	2	16,821	3	95,29	1	95,089	2
18,75	1	18,587	1	97,72	1	—	
20,05	1 u	—		98,45	1	—	
20,67	1	—		99,04	1	—	
22,95	1	22,754	1	99,45	1	—	
26,33	1	—		4400,41	1	4400,222	1
27,17	1	—		01,05	1	—	
27,58	1	27,418	2	02,90	1 u	—	
28,60	1	—		03,50	1	—	
30,50	1	—		04,15	3	03,961	2
30,83	2	30,670	3	04,65	1	—	
31,16	2	30,979	3	05,23	1	—	
31,82	1	—		06,20	1	—	
32,30	2	32,140	3	06,58	1	06,404	1
35,05	1	—		06,89	1	—	
38,40	1	38,278	1 r	08,48	3	08,285	3
39,22	1	39,080	1	08,91	1	08,720	1
39,61	1	39,463	2	10,10	1 u	—	
41,30	1	—		11,90	1	—	
42,95	1	—		—		12,206	4
43,40	1	—		12,90	3	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
4413,19	1	4413,020	1	4476,69	1	—	
13,44	1	—		77,30	1 u	—	
14,05	1	—		77,53	1 u	—	
15,27	2	—		78,00	1	—	
15,89	2	15,719	2	78,62	1 u	—	
18,61	2	18,458	2	79,00	1	—	
19,00	1	18,816	1	79,39	1 u	—	
19,44	2	19,264	1	79,75	1	—	
20,63	3	20,474	3	80,80	1	—	
21,20	2	21,015	2	81,16	1	—	
22,02	2	21,852	2	81,45	2	4481,291	2
22,68	1	—		83,70	1 u	—	
23,98	2	23,785	2	84,37	10	84,197	6
25,09	1	24,914	1	85,30	1	—	
25,18	1	—		85,66	1	—	
26,10	2	25,924	2	85,98	1	—	
27,55	2	—		87,63	1 u	—	
28,65	1	28,494	1	89,19	2	89,024	1
32,38	1	32,193	1	90,10	1 u	—	
33,80	1 u	—		90,50	1 u	—	
34,25	1 u	—		92,50	2	92,334	1
35,60	1	—		94,13	3	93,978	2
35,91	1	35,745	1	94,67	3	94,518	2
37,09	3	36,912	3	95,47	3	95,315	3
38,46	2	38,300	2	96,44	1	—	
39,86	2	39,725	2	97,86	1	—	
41,97	2	41,820	2	98,63	2	98,474	2
44,22	1	—		99,30	1	—	
44,62	1	—		4502,29	1	—	
45,31	3	45,161	2	03,30	1 u	—	
49,19	3	49,018	3	04,31	2	4504,167	1
50,53	2	50,361	2	05,01	3	04,865	3
52,23	1	—		09,50	1	—	
53,80	1	—		09,94	1	—	
54,24	1 u	—		10,50	1 u	—	
55,60	2	55,471	2	13,07	3	12,913	3
56,27	2	56,118	2	13,48	3	13,305	2
58,24	2	58,100	2	14,18	1	—	
58,45	2	58,304	2	14,50	1	14,320	1
59,35	1 u	—		16,05	1	15,890	1
60,65	3	60,507	3	17,53	2	17,375	2
62,69	1	62,523	1	19,34	2	19,181	2
63,66	2	63,507	2	23,60	1	—	
66,50	3	66,357	3	24,05	1	—	
66,90	3	66,740	4	29,92	2	29,777	2
67,82	1	—		30,63	3	30,479	2
68,46	1	—		34,50	1 u	—	
68,94	1 u	—		34,86	3	34,726	2
69,89	1	—		35,21	3	35,065	3
70,96	1 u	—		36,80	3	36,668	2
71,50	1 u	—		39,85	1	—	
72,02	1 u	—		40,46	1	—	
72,67	1	72,528	1	43,08	2	42,900	2
74,22	2	74,039	2	43,45	1	43,290	1
75,45	1	—		43,71	5	43,524	3
75,77	1	—		44,73	2	44,585	1

Exner u. Haschek		Belke	
4546,63	3	4546,498	3
49,70	1	—	
50,48	1	50,332	1
52,01	5	51,860	3
52,68	2	52,540	1
53,82	1	53,661	1
54,86	1	—	
55,50	1 u	—	
56,38	1 u	—	
57,01	2	56,859	3 r
59,12	2	58,984	2
59,37	3	59,121	2
60,66	1	—	
63,77	3	63,602	3
64,25	1	64,084	1 u
65,46	2	65,325	2
66,35	1	66,229	1
67,75	1	67,600	1
68,73	1	—	
70,82	8	70,665	4
72,05	2	71,910	1
78,48	2	78,346	2
79,84	2	79,718	1
80,13	1 u	—	
81,80	1 u	—	
84,42	1 u	—	
86,99	4	86,856	3
88,89	8	88,766	4
91,40	1 u	—	
92,58	3	92,429	2
92,83	3	92,584	2
98,00	1 u	—	
98,78	1 u	—	
99,29	1 u	—	
99,65	1 u	—	
4600,15	5	99,972	4
00,62	2	4600,450	2
03,50	1	—	
03,60	1	—	
06,95	1	—	
07,17	1	—	
09,01	1	—	
10,12	4	09,928	3
13,52	5	13,328	4
15,05	1	14,869	1
20,74	3	20,566	2
22,46	1 u	—	
23,36	1	—	
23,90	2	23,696	2
24,65	1	—	
25,35	1	—	
26,00	1 u	—	
29,44	1	—	
30,35	1 u	—	
30,60	1	—	
34,99	3	34,830	3
4635,30	1	—	
36,27	1	—	
38,10	1	—	
40,52	1	4640,318	1 u
41,99	2	41,812	1
42,76	4	42,579	3
43,35	2	43,169	2
45,10	1	—	
46,35	2	46,159	2
50,18	1	—	
55,35	1	—	
57,22	1 u	—	
57,61	3	57,450	3
60,01	5	59,886	6
61,40	1	61,248	2
62,15	2	61,990	3
62,84	1	—	
63,20	1 u	—	
65,98	1	—	
68,62	2	68,480	3
69,08	1	—	
71,80	1	71,663	2
72,77	1	—	
75,26	1	—	
75,55	1 u	—	
76,79	2	76,647	3
77,86	2	77,710	3
79,20	2	79,058	2
80,69	8	80,539	6
81,36	1	81,203	1
82,75	1	—	
83,70	2	83,561	3
86,55	1	—	
87,29	1	—	
87,80	1	87,654	1
88,35	1	—	
89,33	1 u	—	
91,70	1	91,572	1
92,32	1 u	—	
93,91	4	93,748	5
94,84	1	94,677	1
98,29	1	98,120	2
98,82	2	98,647	2
4700,61	3	4700,422	3
01,79	1	—	
02,45	1 u	—	
02,66	2	02,486	3
06,36	2	06,184	2
09,90	1 u	—	
10,51	2	10,351	2
11,40	2	11,199	2
12,70	2	12,504	3
13,61	1 u	—	
14,06	1	—	
14,72	1	14,528	1
17,05	2	16,878	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
4718,83	2	4718,643	2	4809,84	1	—	
20,00	1 u	—		12,80	2	—	
20,58	2	20,409	2	16,28	2	4816,108	1
23,29	1	—		17,00	2	—	
25,32	2	25,148	3	17,87	2	—	
25,79	1	—		18,52	1	—	
26,47	1	26,293	1	19,10	1 u	—	
28,95	1	—		19,52	1 u	—	
29,82	3	29,664	4	20,27	1 u	—	
30,86	1 u	—		27,17	1	—	
36,20	1	—		35,23	2	35,031	1
38,31	1	38,173	2	37,70	1	—	
41,71	1	—		43,99	10	43,829	6
45,76	2	—		44,50	1	—	
46,99	1	—		47,95	1	—	
48,12	1 u	—		54,05	1 u	—	
49,90	1	—		54,30	2	54,095	3
50,06	1	—		58,79	1	—	
51,56	1	51,378	1	63,19	1 u	—	
52,45	2	52,222	2	68,16	1	—	
52,80	2	52,598	2	72,99	1 u	—	
53,61	1	53,403	1	75,58	1 u	—	
54,85	1 u	—		76,86	1	—	
55,35	1 u	—		78,46	1	—	
57,20	1	—		80,90	1	—	
57,71	3	57,565	4	87,08	8	86,922	6
57,98	2	57,790	3	88,51	1 u	88,386	2 u
58,40	1	58,225	2	90,47	1	90,295	1
59,55	1 u	—		—		90,892	1
60,39	1	—		92,60	1	92,442	2
61,25	1	—		4902,51	1	4902,332	2
61,80	1 u	—		03,15	1	—	
65,33	1 u	—		05,70	1 u	—	
65,83	1 u	—		10,90	2	10,763	1
67,95	2	67,796	2	12,36	1 u	—	
68,24	1	—		14,50	1	—	
70,94	1	—		16,33	2	16,193	2
71,60	1 u	—		23,10	1 u	—	
72,69	1	—		24,83	1 u	—	
74,09	2	73,911	3	26,89	1 u	—	
80,52	1 u	—		31,71	2	31,561	2
80,70	1	—		32,95	1 u	—	
83,90	1 u	—		33,95	1 u	—	
85,33	1 u	—		48,75	1	—	
86,17	1 u	—		53,25	1	—	
87,40	1 u	—		61,73	1	—	
88,10	2	87,943	2	62,49	1	—	
88,60	2	88,442	2	72,75	1	—	
93,00	1	—		76,51	1 u	—	
94,06	1 u	—		77,40	1	—	
96,71	1	—		77,89	1 u	—	
97,24	1	—		80,05	2	79,863	2
97,73	2	97,548	2	82,76	8	82,613	5
4800,11	3	99,928	3	83,76	1	—	
04,78	1 u	—		84,29	1	—	
07,57	3	4807,369	2	84,90	1	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
4987,10	2	4986,943	2	5189,06	1 u	—	
89,26	1	—		92,82	4	5192,725	3
94,32	1	—		95,72	2	95,63	1 u
95,55	1	—		5201,65	1 u	—	
5000,7	1 u	—		03,44	3	5203,258	3
01,3	1 u	—		04,70	3	04,516	3
03,00	1	—		05,35	1 u	—	
06,32	10	5006,169	6	06,36	3	06,189	3
07,40	1	—		09,25	1 u	—	
13,66	1	—		12,53	1 u	—	
14,81	1	—		12,99	2	12,804	2
15,49	10	15,334	6	14,35	1	—	
17,39	1	—		18,35	1 u	—	
25,50	1 u	—		18,60	1 u	—	
25,85	1 u	—		24,85	20	24,680	6
29,15	1 u	—		29,30	1	—	
32,01	1	—		33,73	2	33,541	1
36,0	1 u br	—		39,95	1	—	
39,26	1	—		43,15	3	42,989	3
40,58	2	40,369	2	47,55	1 u	—	
42,00	1 u	—		54,69	2	54,450	1
44,50	1	—		55,55	3	55,409	2
52,45	1	—		59,50	3	59,356	2
53,48	15	53,300	8	63,42	2	—	
54,79	8	54,615	5	68,69	1	—	
55,72	1	55,528	1	69,45	1	—	
58,23	1	—		74,95	1	—	
63,83	1 u	—		75,68	3	75,555	2
69,35	8	69,148	6	78,57	1	—	
71,77	1 u	—		78,72	1	—	
71,90	4	71,739	4	83,44	1	—	
77,20	1	—		85,68	1	—	
90,15	1 u	—		90,90	1	—	
5105,70	2	5105,489	2	92,2	1 u br	—	
10,54	2	—		94,7	1 u br	—	
11,95	1	—		95,45	1 u	—	
17,77	1	—		96,60	1 u	—	
18,60	1 u	—		98,8	1 u br	—	
20,75	1 u	—		5302,47	1	—	
24,43	2	24,240	2	06,08	1 u	—	
28,70	1	—		11,50	1	—	
29,98	1	—		13,3	1 u br	—	
30,30	2	30,123	2	14,6	1 u br	—	
38,57	2	38,403	1	18,0	1 u br	—	
41,45	1	—		19,05	3	5318,880	4
45,90	2	45,774	2	20,8	1 u br	—	
53,71	1	—		26,0	1 u br	—	
54,00	1	—		30,0	1 u br	—	
54,60	1	—		37,53	2	37,360	1 u
55,05	1 u	—		39,4	1 u br	—	
58,33	1	—		40,1	1 u br	—	
62,3	1 u br	—		48,27	1	—	
62,9	1 u br	—		49,10	4	48,947	2
77,95	1 u	—		50,00	1	—	
79,7	1 u	—		50,61	3	50,440	2
84,15	3	83,974	3	52,10	2	51,903	1

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
5354,63	3	5354,463	1	5467,15	1 u	—	
55,43	2	—		67,74	1	—	
56,78	1	—		69,30	1	—	
57,28	2	57,120	2 u	71,75	1 u	—	
58,50	1	—		72,50	1 u	—	
61,61	1	—		75,30	2	—	
63,03	1	—		76,22	1	—	
63,50	1	—		77,95	4	5477,802	5
63,92	1 u	—		79,41	1	—	
68,88	2	—		80,83	1 u	—	
70,20	1 u	—		86,19	2	86,018	1
73,04	1	—		87,95	2	87,786	2
74,32	3	74,163	3	88,67	1 u	—	
74,63	1	—		90,16	1	—	
79,60	1 u	—		92,51	15	92,331	6
82,20	1	—		92,75	1 u	—	
82,97	1 u	—		95,45	1 u	—	
88,20	3	88,023	2	96,43	2	96,245	1
88,80	1	—		98,81	1	—	
89,90	1 u	—		5500,69	3	5500,522	3
91,30	2	91,088	1	01,24	1	—	
94,97	1	—		03,62	3	03,447	2
96,75	1	—		08,80	1	—	
98,16	1	97,970	1	13,8	1 u br	—	
98,47	1	—		14,88	20	14,712	6
99,85	1 u	—		15,10	2 u	—	
5400,6	1 u br	—		19,00	1	—	
01,17	1	—		19,40	1	—	
04,5	1 u	—		21,21	2	—	
06,56	1	—		26,85	1 u	—	
08,80	1	—		28,27	1 u	—	
13,25	1 u	—		28,7	1 u br	—	
14,10	1	—		31,60	2	31,41	1 u
15,80	1	—		37,5	1 u br	—	
19,61	2	5419,400	2	37,90	2	37,74	1 u
22,10	1	—		38,8	1 u br	—	
23,13	1	22,88	1 u	39,63	2	39,507	1
23,69	1	—		42,53	1	—	
24,13	1	23,935	1	46,7	1 u br	—	
27,46	1	—		48,2	1 u br	—	
28,25	1 u	—		49,1	1 u br	—	
33,50	1 u	—		50,55	1	—	
35,24	5	35,063	3	51,2	1 u br	—	
35,85	1 u	—		52,3	1 u br	—	
37,9	1 u br	—		53,4	1 u br	—	
39,10	1	—		54,30	1	—	
39,80	1	—		55,55	1	—	
40,30	1	40,080	1	56,5	1 u br	—	
41,35	1 u	—		57,3	1 u br	—	
43,60	1 u	—		57,8	1 u br	—	
46,4	1 u	—		58,5	1 u br	—	
49,2	1 u	—		59,0	1 u br	—	
52,03	1 u	—		60,00	1	—	
56,77	2	56,593	2	61,2	1 u br	—	
58,15	1	—		61,8	1 u br	—	
64,7	1 u br	—		62,38	1	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
5564,23	1	—		5670,55	1 u	—	
68,26	2	—		73,77	2	5673,561	1
72,20	1	—		74,60	4	74,417	3
72,95	1 u	—		75,59	2	75,378	2
76,07	1 u	—		76,81	2	76,608	2
76,55	1	—		77,11	3	76,924	2
78,50	1 u	—		90,35	1 u	—	
80,17	1	—		93,95	1 u	—	
80,95	1 u	—		94,77	1 u	—	
84,25	1 u	—		95,30	1 u	—	
88,35	1 u	—		97,0	1 u br	—	
91,30	1	—		98,00	3	97,814	2
92,5	1 u br	—		5704,60	1	—	
93,83	1	—		05,95	1	—	
95,7	1 u br	—		08,3	1 u	—	
97,3	1 u br	—		09,30	1 u	—	
5602,0	1 u br	—		11,45	1 u	—	
04,53	2	—		15,65	1 u	—	
05,40	1	—		22,2	1 u	—	
08,32	1	—		23,30	2	5723,07	1 u
09,8	1 u br	—		28,85	1	—	
12,54	1	—		35,31	15	35,093	6
15,38	1 u	—		39,82	1 u	—	
16,38	2	—		41,4	1 u	—	
17,25	2	—		47,49	2	47,27	1 u
17,50	1	—		49,43	2	49,236	1
18,91	1	—		50,50	1	—	
24,20	1	—		52,90	1 u	—	
29,90	2	5629,66	1 u	53,5	1 u	—	
30,15	1 u	—		54,81	1 u	—	
31,50	2	31,29	1 u	56,30	2	56,08	1 u
32,19	3	31,970	3	59,83	2	59,65	1 u
34,20	1 u	—		72,20	1	—	
35,74	1	—		73,73	1	—	
37,33	1	—		79,2	1 u	—	
39,89	1	—		85,0	1 u	—	
41,63	1	—		90,0	1 u	—	
42,29	2	42,042	2	91,55	1 u	—	
44,70	1	—		93,26	2	93,044	2
45,85	1 u	—		96,0	1 u br	—	
47,25	1 u	—		96,71	3	96,498	2
48,0	1 u	—		99,72	1	—	
48,57	10	48,391	5	5803,27	1	—	
48,80	2 u	—		05,09	10	5804,844	5
49,20	1 u	—		06,32	1 u	—	
51,47	1 u	—		06,47	1 u	—	
54,34	1	—		14,4	1 u	—	
57,22	1	—		21,25	1	—	
58,1	1 u	—		22,85	2	22,585	1
60,30	2	60,110	1 u	32,50	1	—	
60,96	4	60,748	3	33,81	2	33,576	1
61,20	1 u	—		39,18	3	38,960	2
63,52	1	—		43,6	1 u br	—	
64,2	1 u	—		45,48	3	45,252	1
64,55	2	64,34	1 u	49,75	1 u br	—	
67,39	1	—		51,82	3	51,562	2

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
5854,60	1	—		5972,73	3	5972,513	2
56,82	2	5856,610	1	73,7	1 u br	—	
64,86	3	64,623	3	76,90	1	76,687	1 u
68,7	1 u br	—		79,09	2	78,880	1
70,25	1 u	—		84,03	2	83,83	1 u
71,87	1 u	—		87,20	1 u	—	
72,3	1 u	—		87,65	1 u	—	
74,9	1 u	—		89,81	2	89,60	1 u
75,9	1 u	—		90,33	1 u	—	
76,5	1 n	—		91,27	1 u	—	
78,3	1 u	—		92,66	1	—	
80,46	2	80,218	1	98,55	1 u	—	
84,90	1 u	—		6003,40	1 u	—	
90,55	1 u	—		09,21	2	6009,04	1 u
91,82	2	91,625	1 u	09,88	1	—	
96,7	1 u	—		12,99	4	12,817	3
97,5	1 u	—		15,9	1 u br	—	
98,6	1 u	—		19,97	1 u	—	
5901,42	2	—		21,72	4	21,541	2
02,21	1	—		28,50	2	28,350	2
02,90	3	5902,670	2	30,05	1 u	—	
04,7	1 u	—		34,9	1 u br	—	
05,25	1	—		35,5	1 u br	—	
06,75	1 u	—		37,5	1 u br	—	
08,9	1 u br	—		41,89	2	41,64	1 u
10,55	1 u	—		43,59	3	43,343	2
10,95	1 u	—		48,08	1 u	—	
12,7	1 u br	—		49,2	1 u br	—	
13,60	1	—		50,18	2	49,925	2
14,05	1 u	—		53,4	1 u	—	
17,55	1 u	—		56,1	1 u br	—	
20,8	1 u	—		57,65	1 u	—	
21,25	1 u	—		60,5	1 u br	—	
21,50	1 u	—		65,31	2	65,10	1 u
24,4	1 u br	—		67,10	1	—	
26,6	1 u br	—		67,86	1	—	
27,25	1 u	—		70,5	1 u	—	
28,78	2	—		77,9	1 u	—	
29,08	1 u	—		81,66	3	81,485	3
31,35	1 u	—		83,15	1 u	—	
34,70	2	—		84,10	1 u	—	
37,25	1 u	—		92,60	1	—	
41,15	1 u	—		94,99	1	—	
42,17	1 u	—		6107,64	1	—	
42,9	1 u	—		11,90	2	6111,696	2
43,8	1 u	—		15,75	2	15,570	2
47,30	1	—		19,62	1	—	
47,80	5	47,585	3	28,50	3	28,295	3
48,43	1 u	—		29,80	1 u	—	
49,6	1 u	—		33,4	1 u	—	
54,19	2	—		41,3	1 u	—	
56,40	2	56,180	1	44,12	2	43,966	2
5[illegible],8	1 u br	—		47,43	1	—	
61,04	2	60,815	1	48,38	1 u	—	
64,70	1 u	—		51,66	1	—	
66,08	4	65,858	2	52,02	1	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
6153,95	3	6153,740	2	6361,30	1	—	
55,06	3	54,880	3	64,94	1	—	
61,62	2	61,430	1	70,53	1	—	
69,28	2	69,119	1	71,62	2	6371,476	1
73,9	1 u br	—		75,59	1	75,42	1 u
76,4	1 u br	—		78,7	1 u	—	
79,80	1 u	—		79,5	1 u	—	
81,6	1 u br	—		82,70	1	—	
86,40	2	86,246	1	84,94	1 u	—	
87,80	1 u	—		86,71	2	—	
88,9	1 u	—		87,30	1 u	—	
93,43	1	—		89,52	1 u	—	
96,11	2	95,986	1	99,91	2	99,77	1 u
96,52	1	96,350	1	6402,23	2	6402,079	1
6203,69	3	6203,522	2	04,38	5	04,230	3
16,8	1 u	—		16,16	2	—	
19,4	1 u (Fe)	—		25,60	1 u	—	
23,0	1 u br	—		28,2	1 u br	—	
24,3	1 u	—		35,43	1 u	—	
25,91	1	—		35,73	1 u	—	
35,0	1 u br	—		38,25	1 u	—	
37,4	1 u br	—		39,85	2	—	
38,0	1 u br	—		45,31	4	45,150	3
40,80	1 u br	—		45,95	1	—	
41,2	1 u br	—		48,4	1 u	—	
46,00	1	—		50,1	1 u br	—	
51,6	1 u br	—		56,70	1 u	—	
53,85	1 u	—		58,50	1	—	
54,51	2	54,310	2	62,0	1 u br	—	
59,13	1 u	—		64,30	2	—	
59,40	1 u	—		75,00	1 u	—	
69,54	1	—		79,71	1	—	
80,00	1 u	—		84,29	2	84,104	1
86,09	3	85,905		91,70	1 u	—	
89,0	1 u	—		94,92	1 u	—	
91,23	1	—		6500,60	1	—	
92,24	5	92,046	4	08,21	2	6508,048	1
97,5	1 u	—		26,34	1 u	—	
98,81	1	—		32,60	3	32,423	2
6303,44	3	6303,249	2	34,2	1 u	—	
04,2	1 u	—		38,31	3	38,141	2
08,70	1	—		41,6	1 u	—	
09,85	1 u	—		53,09	1	—	
13,40	1 u	—		53,97	1 u	—	
14,30	1 u	—		54,49	1	—	
19,45	1	—		63,09	1 u	—	
21,5	1 u br	—		63,41	2	63,229	1
24,9	1 u br	—		67,91	1	—	
31,7	1 u br	—		74,15	2	73,960	2
35,4	1 u br	—		83,15	1 u	—	
42,6	1 u br	—		6600,25	1 u	—	
47,0	1 u br	—		07,35	1	6607,155	1
52,70	1 u	—		08,7	1 u br	—	
56,10	1 u	—		09,26	1 u	09,066	1
58,15	1 u	—		11,86	1 u	—	
59,32	1 u	—		19,3	1 u	—	

Exner u. Haschek		Belke		Exner u. Haschek		Belke	
6620,9	1 u	—		6740,35	1 u	—	
21,9	1 u	—		46,88	1 u	—	
22,6	1 u	—		64,65	1 u	—	
36,7	1 u	—		—		6805,31	1 u
78,60	1	6678,428	2	—		20,299	1
93,33	1 u	93,139	2	—		6908,330	1
6713,50	1	6713,318	1	—		34,266	2
25,50	1 u	—		—		64,137	1
33,38	1 u	—		—		84,298	2

Als Verunreinigung fand ich:

Mo:	3132,598	1
	70,348	2
	93,978	2
	3798,262	3
	3864,108	3?
	3902,961	3 z. m. Fe
	4369,059	
Si:	2516,122	1
	2881,601	5
B:	2497,741	3
	2496,782	2
Cu:	4275,125	4
Mg:	2795,539	2
Ta:	4067,926	2
Pb:	4057,827	3
Fe:	4078,363	3

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser, danke ich herzlichst für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für die freundlichen Ratschläge während ihrer Ausführung.

Literaturverzeichnis.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie I, VI.

2) F. Exner und E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Bd. II. Leipzig 1911.

3) E. Paulson, Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren. Lunds Universitets Årsskrift. N. F. Afd. 2. Bd. X. Nr. 12. Kongl. Fysiografiska Sällskapets Handlingar. N. F. Bd. XXV. Nr. 12. Leipzig 1914.

Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie.

Von

Eduard Schloemann.

Vorwort.

In den nachstehenden Abschnitten sind die Arbeiten aus den einzelnen Gebieten der wissenschaftlichen Photographie insoweit zusammengefaßt, als sie in der deutschen Literatur der Jahre 1915 und 1916 ihren Niederschlag gefunden haben. Zeitlich schließt sich der vorliegende Bericht an den in dieser Zeitschrift, Bd. XV, S. 55 ff, von mir veröffentlichten an. Bei der weiten Zeitspanne erschien es angebracht, auf solche Arbeiten, die keinen oder nur einen unwesentlichen Fortschritt in wissenschaftlicher Hinsicht gebracht haben, nur kurz hinzuweisen, rein wissenschaftliche Studien dagegen eingehender zu besprechen. Soweit man während eines Weltkrieges von erschöpfender Berichterstattung sprechen darf, dürfte die nachstehende Zusammenstellung dieser Forderung im allgemeinen gerecht geworden sein.

I. Kolloidchemie und Photographie.

1. Kolloides Silber und Halogensilber.

Lüppo-Cramer hat bereits früher gezeigt, daß schwache Säuren und deren Salze, die kolloide Silbersalze bilden können, in einem Silbernitrat-Reduktionsgemisch Verschiebungen der Silberfarbenskala bewirken. Außer Citraten und Phosphaten zeigten sich neuerdings auch Natriumwolframat und besonders auch Ammoniummolybdat von Einfluß. Durch steigenden Zusatz aller Salze wurde bei gleicher Keimzahl ein Farbumschlag von Gelbrot über Rotviolett, Blauviolett nach Blau hin festgestellt. Diese Wirkung wurde dadurch erklärt, daß sich zwischen den Primärteilchen des Silbers Schutzhüllen von Silbersalzen ablagern, die ein Zusammentreten der Teilchen zu einem kompakten Teilchen verhindern. Auch die Abhängigkeit der farbigen Silbersole vom angewandten Reduktionsmittel wurde aufs neue nachgewiesen und auf die abweichende Stellung des Pyrogallols aufmerksam gemacht (Phot. Corr. **52.** 1; Eders Jahrb. **28.** 18). — Zur Herstellung der Silberfarbenskala mit Hilfe eines Keimsols eignet sich nach neueren Versuchen Lüppo-Cramers zur Reduktion neben Hydrochinon, Brenzkatechin, Adurol, Phenylhydrazinbisulfit, Ferrosulfat, auch Pyrogallol, wenn seine Lösung mit Citronensäure, Oxalsäure oder Essigsäure angesäuert wird (Phot. Corr. **52.** 136). — Demselben Forscher gelang die Auslösung von Silbersalzreduktionen durch Schwefelsilberkeime, wobei entsprechend der Anwendung der Silberkeime die Farbenskala des Silbers sich von Blau über Violett nach Rot hin verschob (Phot. Corr. **52.** 106). — Von R. E. Liesegang wurden die charakteristischen Merkmale beim Entstehen des farbig reduzierten Silbers sowohl in vorher getrockneten Halogensilbergelatineschichten als auch in Silbernitratgelatinelösungen besprochen. Eine entscheidende Rolle fällt hierbei der Diffusion und dem Zusammentreten der einzelnen Silbermoleküle zu Komplexen zu.

Auf die Möglichkeit der Existenz farbloser Silbersole wurde hingewiesen (Zeitschr. f. wiss. Phot. **14.** 343). — Es ist von besonderem Interesse, daß die physikalische Verstärkung dieser Schichten nur dann erfolgt, wenn die Verstärkungslösung sehr frisch, das Silber also noch hochdispers ist, oder — als in statu nascendi befindlich — noch eine echte Lösung darstellt. Die Verstärkung der Silberkeime wurde durch Quellung der Gelatine bemerkenswert verlangsamt (Phot. Rundsch. **52.** 109). — Beim Entgegenwandern von Hydrochinon und Silbernitrat in Gelatinegallerte zeigte sich, daß bei gewissen Konzentrationsverhältnissen der Pringsheimsche Satz keine Gültigkeit hat, nach dem eine Niederschlagsmembran nicht gleichzeitig nach beiden Seiten hin wachsen kann. Auch die Umsetzungen zwischen Silbernitrat und Ferrosulfat, bezw. Ferrochlorid wurden herangezogen. Die Konzentration der Lösungen beeinflußte Form und Farbe des ausgeschiedenen Silbers (Kolloid-Zeitschr. **17.** 141; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916.** II. 136). — Vom Standpunkte der Adsorptionstheorie aus erklärte F. Formenstecher die Abhängigkeit der Farbe von der zunehmenden Korngröße der Silberultramikronen bei Auskopierpapieren (Atelier d. Phot. **23.** 74). — Das Entstehen von gefärbtem, kolloidem Gold und Silber bei Gegenwart von Gelatine studierte E. S. Bastin (Journ. of the Washington Acad. of Sciences **5.** 64; Chem. Zentralbl. **1915.** I. 981). — Zur Charakterisierung des Zustandekommens von verschiedenfarbigem, kolloidem Silber sind die Arbeiten von A. Gutbier, E. Kühn und F. Krauß von Interesse, die sich mit dem Einfluß des Hydrazinhydrats und Natriumhydrosulfits als Reduktionsmittel bei Anwesenheit von Semen lini als Schutzkolloid befassen (Kolloid-Zeitschr. **19.** 22; Chem. Zentralbl. **1916.** II. 785). — Vgl. A. Gutbier und A. Wagner. Entstehen und Verhalten des kolloiden Silbers bei Gegenwart von Semen Cydoniae als Schutzkolloid (Kolloid-Zeitschr. **19.** 280). — G. Rebière stellte nach der Methode von G. Bredig kolloides Silber durch Zerstäubung in reinem Wasser her. Das Produkt erwies sich als ein Gemisch von Silber und Silberoxyd in wechselnden Verhältnissen und stellt wahrscheinlich eine Adsorptionsverbindung zwischen Oxyd und kolloidem Silber dar (Compt. rend. **154.** 1540). — H. Nordenson konnte eine direkte physikalische Kolloidbildung von Metallen bei ihrer Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, Röntgen- und Radiumstrahlen in Kontakt mit einem Dispersionsmittel nicht feststellen. Wohl wurde bei oxydierbaren Metallen die im Dunkeln von selbst verlaufende Auflösung durch Oxydation bei Bestrahlung kräftig verstärkt. Beim Silber wurde die durch Oxydation gebildete Verbindung im Lichte schnell reduziert, und das Metall fiel als Kolloid aus (Kolloidchem. Beihefte **7.** 110). — A. Gans folgerte aus der Absorptionskurve kolloider Silberlösungen, daß die hochdispersen Teilchen annähernd Kugelform besitzen müssen (Ann. d. Phys. **47.** 270; Kolloid-Zeitschr. **17.** 29). — Bei Versuchen über Ausflockungsreaktionen der Bromsilbersole gelang es Lüppo-Cramer, durch Ausfällung von positivem Bromsilbersol mit negativem Silberkolloid direkt rosarot gefärbtes Photobromid zu erhalten. Die mit Bromsalzüberschuß hergestellten negativen Bromsilbersole lassen sich durch basische Farbstoffe,

die mit Salzsäureüberschuß hergestellten Sole durch saure Farbstoffe ausflocken (Kolloid-Zeitschr. **19.** 17).

2. Schutzkolloide.

Struktur der Gelatine. W. Moeller nimmt an, daß die Struktur der Gelatine nicht von homogener Beschaffenheit ist, sondern daß die Gelatine bereits in Lösungsform zweierlei Abbauprodukte des Kollagens enthält, die von M. Traube als α- und β-Gelatine bezeichnet wurden (vgl. Zentralbl. f. med. Wiss. **1886**. Nr. 6). Nur die α-Gelatine ist beim Erstarren der Strukturbildung fähig, die β-Gelatine füllt, als strukturlose Masse im Quellwasser gelöst, die Zwischenräume aus. Die Struktur der α-Gelatine besteht aus einzelnen Fibrillen, die netzartig durcheinander laufen und gegeneinander verschiebbar sind. Diese fibrillären Mizellarverbände bilden nur bei einem ganz bestimmten Gleichgewichtszustande der Gallerte gerade Linien, meist sind sie spiralisch gelagert. Diese Art der Lagerung ist für Quellung, Entquellung, Schrumpfung und Ablagerung der Gerbstoffteilchen von größter Bedeutung. Von diesem Gesichtspunkte aus wurden die verschiedenen Gerbvorgänge mittels Alkohol, Tannin, Chromsalzen, Formalin ultramikroskopisch untersucht und gedeutet (Kolloid-Zeitschr. **19.** 205). Dieselbe Anschauung liegt den Untersuchungen zugrunde, die W. Möller über Innen- und Oberflächenstrukturen der Gelatine bei Einwirkung von Wasserdampf, warmen Wassers, beim Eintrocknen und Rösten anstellte (Kolloid-Zeitschr. **19.** 213). — Nach L. Arisz kann das quellende Gelatinegel nicht aus einem System von Wänden mit zwischenliegenden Hohlräumen bestehen. Wahrscheinlicher ist, daß das bei der Quellung eintretende Wasser eine Größenänderung der Gelatineteilchen und eine Abnahme ihrer Zusammenhangsintensität herbeiführt. Ein Gel, das viel Wasser aufgenommen hat, erfährt eine Änderung, wenn es außerhalb des Wassers aufbewahrt wird. Als Grund läßt sich anführen, daß es mehr große Teilchen enthält, oder daß zwischen den Teilchen ein festerer Zusammenhang besteht als es der Fall wäre, wenn sich bei gleichem Wassergehalt das innere Gleichgewicht eingestellt hätte. Bei der Erwärmung eines gequollenen Gels verhält sich die Intensität der Entquellung analog dem Widerstande, den ein solches Gel der weiteren Quellung bietet. Der Einfluß der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeit der Gelatine spielt bei der Erklärung der Beobachtungen an gequollenen und quellenden Gelen eine wichtige Rolle. Vgl. auch die Untersuchungen desselben Autors über die Beziehungen zwischen Temperatur und Solviskosität einerseits und Tyndallphänomen andererseits (Kolloidchem. Beihefte **7.** 1).

Gelbildung, Quellung, Adsorption und Schutzwirkung. Die Resultate der Versuche von M. Polányi über Adsorption, Quellung und osmotischen Druck von Kolloiden sind folgende: 1. Steht ein Gel in Gleichgewicht zu einer Lösung, so gilt $u = \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\pi}{dc}$. — 2. Quellungsfördernde Stoffe werden positiv, quellungshindernde negativ adsorbiert, unter bestimmten verifizierbaren Voraussetzungen. Diese Voraussetzungen sind wahrscheinlich erfüllt, wenn der adsorbierte Stoff gleichmäßig ab-

trennbar und die Adsorption reversibel ist. — 3. Für das Gleichgewicht eines kolloidgelösten Stoffes zu der Lösung, die ihm als Lösungsmittel dient, gilt $u' = \frac{c}{RT} \cdot \frac{dp}{dc}$. Unter analogen Voraussetzungen, wie sie unter 2. erwähnt wurden, werden Stoffe, die den osmotischen Druck von Kolloiden erhöhen, durch das Kolloid in Lösung positiv, dagegen Stoffe, die den osmotischen Druck erniedrigen, negativ adsorbiert. Hierbei sind: u = die in das Gel konzentrierte Menge der gelösten Stoffe, u' = die in die kolloide Lösung konzentrierte Menge des gelösten Stoffes, T = die absolute Temperatur, c = die Konzentration der Lösung, p = der osmotische Druck der kolloiden Lösung, π = der Quellungsdruck des Gels, R = die Gaskonstante (Biochem. Zeitschr. **66**. 258). — H. Fischer zeigte auf Grund einer Reihe von Versuchen, daß die Erscheinungen der Quellung (Hydratation) und Lösung bei Eiweißgelen, besonders bei Gelatine, obwohl häufig gleichzeitig vorkommend, nicht wesensgleich sind. Hydratation ist als eine Änderung anzusehen, bei der das Protein in physikalisch-chemische Verbindung mit dem Lösungsmittel (Wasser) tritt. Lösung hingegen ist der Ausdruck einer Erhöhung des Dispersionsgrades des Kolloides. Obwohl diese Versuche in erster Linie von physiologischen Gesichtspunkten aus angestellt wurden, sind sie doch auch photochemisch insoweit beachtenswert, als daraus hervorgeht, das Gelatine einen chemischen Körper vorstellt, der fähig ist, in verschiedenen Assoziations- und Polymerisationsgraden zu existieren. Assoziation und Teilchengröße werden durch Temperatur und unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien stark beeinflußt. Diesen Größenänderungen entsprechen Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften. Die Säuren wirken derart ein, daß die Absorption von Wasser durch Säurezusatz zunächst vermehrt wird, da eine Verkleinerung und Vermehrung der Teilchen dabei eintritt. Bei weiterem Säurezusatz nimmt die Größe der Teilchen derart ab, daß sie unter das Quellungsoptimum fällt, die Mischung beginnt bei diesem Punkte sich zu verflüssigen und in Lösung zu gehen (Kolloid-Zeitschr. **17**. 1). — Nach I. Traube und F. Köhler wird die Bildungsgeschwindigkeit eines Gelatinegels bei Zusatz indifferenter Narkotika entsprechend den narkotischen Wirkungen der Stoffe verzögert, die Geschwindigkeit der Lösung des Gelatinegels wird in der gleichen Reihenfolge der narkotischen Wirkungen durch dieselben Narkotika beschleunigt. Säuren beschleunigen in sehr geringen Konzentrationen die Gelbildung, alsdann erfolgt eine Hemmung, die ein Maximum erreicht. In bezug auf die Gellösung ist das Verhalten der Säuren ein umgekehrtes. Basen verzögern die Gelbildung und beschleunigen die Gellösung. Die Wirkung der Kalium-, Natrium- und Calciumsalze erfolgt nach Maßgabe der bekannten Anionenreihe. In verdünnten Gelatinen findet hier eine Beschleunigung der Gelbildung und eine Verzögerung der Gellösung statt. Oberhalb einer bestimmten Gelatinekonzentration kehrt sich die Reihenfolge der Anionen und ebenso ihr Einfluß auf Gelbildungs- und Gellösungsgeschwindigkeit um. Alkaloidsalze beschleunigen die Gelbildung verdünnter Gelatinen und verzögern deren Gellösung. Für höhere Konzentrationen kehrt sich die Wirkung um.

Basische Farbstoffe wirken entquellend, und zwar um so mehr, je kolloidaler sie sind. Bei sauren Farbstoffen zeigt sich vielfach ein umgekehrtes Verhalten (Intern. Zeitschr. f. physik.-chem. Biologie **2**. 42; Kolloid-Zeitschr. **16**. 180; Phys.-Chem. Zentralbl. **12**. 121). — Nach weiteren Versuchen I. Traubes haben entquellende Farbstoffe die Tendenz, sich auf der Oberfläche des gequollenen Gels um so leichter niederzuschlagen, je kolloidaler sie sind, während quellende Farbstoffe, sofern sie nicht hinreichend kolloidal sind, in die Gele einzudringen streben. Das Eindringen kann durch Erzeugung kolloidaler Niederschläge, mittels Beizen, oder durch Verminderung der Dispersität verhindert werden. Hochkolloide Farbstoffe dringen überhaupt nicht ein (Berl. Ber. **48**. 938; Phys.-Chem. Zentralbl. **12**. 126). — Es gelang L. K. Wolff und E. H. Büchner nachzuweisen, daß das v. Schrödersche Paradoxon, betreffend das Verhalten gequollener Gelatine in gesättigtem Wasserdampf, auf Versuchsfehlern beruht. Der vermeinte Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz ist damit aufgehoben (Zeitschr. f. phys. Chem. **89**. 271). — Vgl. L. J. Henderson, W. P. Palmer, L. H. Newburgh. Die Quellung von Kolloiden und die H-Ionenkonzentration (Journ. of Pharm. **5**. 449). — O. Arendt stellte bei Versuchen über den zeitlichen Verlauf der Adsorption eine Abhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit von der Rührgeschwindigkeit fest. Bei verschiedenen Konzentrationen der Lösung waren die nach bestimmten gleichen Rührzeiten prozentual zur gesamten adsorbierbaren Menge absorbierten Mengen einander praktisch gleich. Der Temperaturkoeffizient der Adsorptionsgeschwindigkeit wurde zu etwa 1,1 ermittelt. Amorphe und kristallinische Adsorbentien verhielten sich annähernd gleich. Der Charakter der gefundenen Kurven für die Adsorptionsgeschwindigkeit erwies sich als unabhängig von der Rührintensität (Kolloidchem. Beihefte **7**. 212). — Nach Mitteilungen von W. Biltz über den osmotischen Druck der Gelatine läßt sich über den Zusammenhang zwischen Molekulargröße, Goldzahl und Zähigkeit sagen, daß die Zähigkeit mit zunehmender Teilchengröße wächst und die Goldzahl, wo sie sich bestimmen läßt, sinkt. Doch wurden Abweichungen festgestellt. Die Schutzwirkung sinkt bei frisch hergestellten Lösungen erst merklich, später allmählich. Die Molekulargröße fällt mit der technischen Güte der Gelatinesorten (Zeitschr. f. phys. Chem. **91**. 705; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 1031). — Lüppo-Cramer zeigte, wie Gelatine gewisse Salze aus der photographischen Emulsion zu adsorbieren und so störende Kristallisationen zu hindern vermag (Kolloid-Zeitschr. **16**. 150). — Vgl. ferner J. Gróh. Über die Messung der Schutzwirkung von Kolloiden (Zeitschr. f. phys. Chem. **88**. 414). — Von Arbeiten allgemeinen Inhalts über Absorptionsvorgänge sind zu erwähnen: M. Polányi. Einiges über Adsorption und Kapillarität vom Standpunkte des II. Hauptsatzes (Zeitschr. f. phys. Chem. **88**. 622). — W. D. Bancroft. Die Theorie des Färbens vom Standpunkte der Adsorptionstheorie (Journ. of phys. Chem. **19**. 50). — A. M. Williams. Die Adsorption aus Lösungen (Med. Fr. K. Vetenskaps. Acad. Nobelinst. **2**. 23).

Diffusionserscheinungen. Nach L. W. Oeholm ist der Diffusionskoeffizient in Gelatinegallerten höher als in rein wässerigen Lösungen

(Beispiel: $^{1}/_{1}$-n. Chlorkaliumlösung) (Med. Fr. K. Ventenskaps. Acad. Nobelinst. **2.** 30; Kolloid-Zeitschr. **19.** 306). Bei seinen Untersuchungen über die Diffusion von Elektrolyten und Niederschlagsbildung in Gallerten studierte B. L. Vanzetti eingehend das Verhalten von Halogenwasserstoffsäure und Silbernitrat in Gelatinelösung (Zeitschr. f. Elekt. **20.** 570; Phys.-Chem. Zentralbl. **12.** 114). — S. Cl. Bradfort brachte Belege für die von ihm vertretene Ansicht, daß das Liesegangsche Phänomen auf schrittweise Adsorption des im Gel gelösten Stoffes durch den wachsenden Niederschlag zurückzuführen sei. Es handelt sich um eine Adsorptionsschichtung in Gelen, die in Kaliumchromat besonders gut zu beobachten ist (Biochem. Journ. **10.** 169; Chem. Zentralbl. **1916.** II. 1102). — Die Ostwaldsche Übersättigungstheorie läßt sich nach R. E. Liesegang auch auf Silberchromatringe und -spiralen anwenden. Neben einem gewissen Gelatosegehalt ist auch ein geringer Säuregehalt der Gallerte erforderlich, um in einer alkalibichromathaltigen Gelatinegallerte durch eindiffundierendes Silbernitrat rythmisch Silberchromat zu fällen (Zeitschr. f. phys. Chem. **88.** 1; Kolloid-Zeitschr. **17.** 61). — Nach den Untersuchungen desselben Forschers über Keimwirkungen in Gelen ist in Gallerten nur eine Bewegung durch Diffusion möglich. Feste Stoffe können nicht nur in kristallisierter, sondern auch in amorpher Beschaffenheit als Keime wirken (Kolloid-Zeitschr. **16.** 76; Zeitschr. f. angew. Chem. **28.** II. 416). — Diffusionserscheinungen beim Behandeln von mangansulfathaltiger Gelatine mit Ammoniak und von kaliumbichromathaltiger Gelatine mit Silbernitrat studierte Rud. Franck (Zentralbl. f. Pharmazie **1915.** Nr. 32; Chem. Zentralbl. **1916.** I. 42). — Der Färbevorgang beim Eindringen von Farblösungen in Gelatine wurde von I. Traube vom kolloidchemischen Standpunkte aus studiert (Berl. Ber. **48.** 938; Zeitschr. f. angew. Chem. **28.** II. 398). — Vgl. H. R. Prokter. Der Gleichgewichtszustand zwischen verdünnter Salzsäure und Gelatine (Journ. Am. Leath. Chem. Assoc. **9.** 207; Zeitschr. f. angew. Chem. **28.** II. 63).

Gelatinegerbung. Nach R. Laufmann haben alle neueren Gerbtheorien gemeinsam, daß die gerbenden Stoffe hochmolekular bzw. kolloid sein müssen, oder durch chemische Prozesse (Kondensationen) in den hochmolekularen bzw. kolloiden Zustande überführt werden (Kolloid-Zeitschr. **17.** 37). — L. Meunier und A. Seyewetz prüften die Gerbwirkung von Chinon, dessen Homologen und Substitutionsprodukten auf Gelatine und die Veränderung der Wasserlöslichkeit der Gelatine bei zunehmender Gerbdauer. Das Eindringungsvermögen eines Chinons in Gelatine sinkt bei zunehmender Gerbgeschwindigkeit (Kollegium **1914.** 523; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915.** II. 29). — Über die verschieden härtende Wirkung der violetten und grünen Chromalaunlösung vgl. H. Schmidt (Monatsschr. f. Photogr. **1915.** 7; Phot. Wochenbl. **41.** 111). — Die Angaben von E. William, daß sich die Formalinhärtung der Gelatine durch Oxydationsmittel wie Ferrioxalat und Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung aufheben läßt, bedürfen wohl noch experimenteller Nachprüfung (Phot. Rundsch. **53.** 98). — Vgl. M. C. Lamb. Kolloïdale Gerbstoffe (Journ. Amer. Leath. Chem. Assoc. **9.** 386). — Auf die Referate über Fortschritte der allgemeinen Kolloid-

chemie von E. Kindscher (Phys.-chem. Zentralbl. **11.** 171) und A. Gutbier (Zeitschr. f. angew. Chem. **29.** 181) sei nur kurz hingewiesen. Vgl. W. D. Bancroft. Die Theorie der Kolloidchemie (Journ. physic. Chemistry **18.** 549).

II. Emulsion und Reifung.

1. Halogensilbergelatine.

R. Ed. Liesegang untersuchte die Einflüsse von Neutralstoffen auf die Umsetzungsgeschwindigkeit in Gelen, besonders auch bei Halogensilberbildung. Danach ist für den Verlauf derartiger Reaktionen fast ausschließlich das Konzentrationsverhältnis der aufeinander reagierenden Stoffe maßgebend, nicht aber der osmotische Druck von Neutralstoffen (Kolloid-Zeitschr. **18.** 16). -- In erstarrten Gelatineschichten hält derselbe Forscher eine Ostwald-Reifung nicht für möglich, woraus auf die Existenz noch anderer Reifungsarten zu schließen sei (Chem. Zentralbl. **1916.** I. 1219). — Versuche mit einem Film, der aus einer beiderseitig mit einer dünnen Kollodiumhaut überzogenen Bromsilbergelatineschicht bestand, führten zu keinem praktisch brauchbarem Resultat (Phot. Ind. **1915.** 103). — Lüppo-Cramer studierte die Ausflockung von Gelatineemulsionen mittels Gummi arabicum bei Bromsilber-, Jodsilber-, Chlorsilber- und Jodquecksilbergelatine. Die Ausflockung an sich sei so zu deuten, daß sich eine Adsorptionsverbindung zwischen den beiden Schutzkolloiden bildet, welche die Gelatine ihrer an sich stärkeren Schutzwirkung beraubt und dadurch die Ausflockung bewirkt. Hierbei zeigte sich, daß für die Ausflockungsreaktion ein bestimmter Dispersitätsgrad des emulgierten Körpers Voraussetzung ist (Kolloid-Zeitschr. **16.** 111). — Demselben Forscher gelang es nicht, durch Zusatz von Jodsilber zu Chlorsilbergelatine zu erreichen, daß dadurch Schwellenwert, Beschleunigung der Entwicklungskeimbildung und Schleierfreiheit wie bei Bromsilbergelatine begünstigt wird (Phot. Corr. **52.** 323). — Gelatine, Albumin und andere Sensibilisatoren lassen schon vor der Belichtung aus Silbernitrat hochdisperses Silberoxyd entstehen, dem eine große Bedeutung für die spätere Lichtempfindlichkeit der Präparate zukommt (Kolloid-Zeitschr. **16.** 150). — Die Schutzwirkung der Farbstoffe, die sich bei den meisten bekannten Sensibilisatoren sowohl in wässerigen Suspensionen wie bei Gegenwart von Gelatine feststellen ließ, führte Lüppo-Cramer weniger auf eine Verringerung der Löslichkeit als auf eine Beeinträchtigung der Rekristallisation des vorübergehend gelösten Bromsilbers an den mit Farbstoffen verunreinigten Keimoberflächen zurück. Es handelt sich hier um eine Keimvergiftung im Sinne Bredigs (Kolloid-Zeitschr. **19.** 19). — Durch Zusatz von kolloidem Thoriumoxyd, kolloider Wolframsäure und anderer kolloider Oxyde zur Emulsion läßt sich nach A. Arnold und M. Levy-Dorn deren Empfindlichkeit gegen Röntgen- und radioaktive Strahlen erheblich steigern (D.R.P. 57^{b}. 290872; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916.** II. 212; Phot. Rundsch. **53.** 168). — Die weitere Ausbildung dieses Verfahrens wird dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion in zwei Schichten aufgetragen wird, wobei nur die

eine der beiden Schichten den Zusatz mit oder ohne gleichzeitige Verwendung von lichtempfindlichen Salzen erhält, während die zweite Schicht aus gewöhnlicher für photographische Platten verwendbaren Emulsion besteht (D.R.P. 57^b. 292193). — C. Saleil steigert die Empfindlichkeit von Emulsionen durch Zusatz phophorescierender oder fluorescierender Substanzen, und zwar wird für radiographische Zwecke Calciumwolframat, für photographische Zwecke Zinksulfid empfohlen (Französ. Pat. 450199; Phot. Ind. **1913**. 917). — Der Ersatz der Silbernitrate durch chlorsaures und überchlorsaures Silber, die beide in Wasser löslich sind, bietet nach K. Kieser für die Emulsionstechnik keine wesentlichen Schwierigkeiten (Phot. Ind. **1915**. 530). — Über Silbersulfat als Ersatz für Silbernitrat in Emulsionen vgl. Phot. Ind. **1915**. 387 u. 475. — Zitronensäure läßt sich nach K. Kieser bei der Herstellung von Auskopier-Emulsionen und bei der Unterbrechung der Reifung in Bromsilber- und Gaslichtemulsionen durch Phosphorsäure gut ersetzen (Phot. Ind. **1915**. 531). — Vgl. C. Sosna und J. Biedebach. Photographische Platten, Filme, Papiere mit Farbzusatz, durch den eine Abschwächung der Lichtempfindlichkeit bewirkt wird (D.R.G.M. angem. 57^b. 648064; D.R.P. 57^b. 292723). — Chemische Fabrik a. Akt. (vorm. C. Schering), Berlin. Herstellung von stockfleckenfreien Entwicklungsschichten auf Trägern mit Barytunterlage (D.R.P. angem. 57^b. 6. G. 24136). — W. C. Renfrow und F. G. Wilcoc. Auf beiden Seiten mit lichtempfindlicher Schicht überzogenes, durchscheinendes Kopierpapier (D.R.P. 57^c. 269683). — A. Cobenzl. Beiträge zur Photochemie photographischer Papiere und der zu ihrer Herstellung erforderlichen Materialien (Chem.-Ztg. **1913**. 837. 886. 957. 990).

2. Halogensilberkollodium und -eiweiß.

Lüppo-Cramer führte den Einfluß des Trocknens auf die Empfindlichkeitssteigerung der Kollodiumemulsionen auf eine reversible Agglutinations-Reifung zurück. Drei Gruppen von Präservativen ließen sich abgrenzen: 1. Porenoffenhaltende Substanzen wie Zucker, Glycerin uud zahlreiche Kristalloide. 2. Kolloide, wie Gelatine, Albumin, Gummi, die durch Verhinderung einer allzu raschen Auskristallisation des Silbers aus seiner übersättigten Lösung bei der Entwicklung eine Schleierbildung verhüten. 3. Sensibilisatoren mit ausgesprochenem halogenabsorbierendem Charakter. Die Kollodium-Trockenplatten wurden in folgender Hinsicht gekennzeichnet: Die Reaktionen mit Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd ließen die Abwesenheit von Reduktionskeimen erkennen. Die Platten unterlagen sehr leicht der Umkehrung, die durch Halogenabsorptionsmittel völlig verhindert wurde. Dichroitischer Schleier war nicht nachweisbar. Die Keimbloßlegung mittels Jodidlösung gelang sowohl bei nassen als auch bei eingetrockneten Platten, bei chemischer und physikalischer Entwicklung, auch wirkte sie hier der Solarisation entgegen. Die Zerstäubungsreaktion mit Ammoniak und die Entwicklungsbeschleunigung durch Neutralsalze verliefen wie bei Gelatineplatten, während andere, an die Gegenwart von Gelatine gebundene Reaktionen, wie die Schichttiefenentwicklung mit Amidol und die farbige Entwick-

lung, hier naturgemäß nicht eintraten. Auf die Eignung der Kollodiumplatten zu der als Schnellphotographie bekannten Ferrotypie wurde hingewissen (Kolloid-Zeitschr. **16**. 155). — Kollophonium, Schellack, Elimiharz, Terpentinöl und Kanadabalsam als porenoffenhaltende Präservative wurden studiert. Die Permeabilität derartiger harzhaltiger Schichten war nach sieben Tagen noch unverändert. Diese Harze schützen jedoch nicht gegen eine übermäßig rasche Auskristallisation der übersättigten Silberlösung (Kolloid-Zeitschr. **17**. 105). — Einen bemerkenswerten Fall von Kornvergrößerung verbunden mit erheblicher Empfindlichkeitsverminderung stellte Lüppo-Cramer beim Nachbehandeln von Bromsilberkollodium mit Bromammoniumlösung fest (Kolloid-Zeitschr. **18**. 18; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 212). — H. Christensen begründete auf der Tatsache, daß eine Bromsilberkollodiumhaut, die mit Amylacetat oder dessen Mischung mit Isobutylalkohol gelöst worden war, nach der Entwicklung an den Bildstellen eine erhöhte Porosität zeigt, ein Diffusionsverfahren zur Herstellung farbiger Kopien (D.R.P. 289629; Kolloid-Zeitschr. **18**. 224; Phot. Ind. **1916**. 106). — Die Anwendung einer mit Eosinsilber angefärbten Kollodiumemulsion zur Anfertigung von Vergrößerungen nach flauen und vergilbten Silberbildern beschrieb K. H. Braun (Phot. Corr. **53**. 160). — Vgl. K. H. Braun. Vorpräparieren der Kollodiumplatten (Phot. Corr. **52**. 357). — Das Verfahren von E. Lehmann und P. Knoche zur Herstellung gereifter, feinkörniger Emulsionen mit tierischem und pflanzlichem Eiweiß als wesentlichem Bestandteil ist dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion einige Zeit bei einer unter ihrem Koagulationspunkt liegenden Temperatur digeriert und nach dem Auftrocknen mit Wasserdampf behandelt wird, wobei ihr koagulationsfördernde Salze bzw. koagulationsverzögernde zugesetzt werden können (D.R.P. 57^b. 288076).

3. Reifungserscheinungen.

Zum Kapitel der Lichtreifungen brachte Lüppo-Cramer weitere interessante Beiträge. Die Umwandlung der gelben Jodquecksilbergelatine in die rote geht unter geeigneten Bedingungen auch ohne Lichtzutritt vor sich. Es ist daher anzunehmen, daß die den Dispersitätsgrad vorübergehend erhöhende Belichtung nur bescheunigend auf die Reifung wirkt. Bei der Entstehung des mechanischen Bildes auf Jodsilber (jodierte Silberspiegel) läßt sich die eigentliche Zerstäubung von der Lichtreifung unterscheiden. Während die Zerstäubung einen vorübergehend höheren Dispersitätsgrad bewirkt, erfolgt bei der Lichtreifung die Teilchenvergrößerung dadurch, daß überschüssiges Jod vorübergehend Jodsilber löst. Interessante Formen der Lichtreifung treten auch bei Chlorsilberkollodium- und Chlorsilbergelatineschichten auf. Besondere Beachtung verdient die Rolle der typischen Kolloide wie der Papierfaser als Adsorbentien. Sie ist, abgesehen von der Sensibilisatorenwirkung während der Belichtung, schon vorher von großer Bedeutung. Hierbei ist nicht nur die Kolloidnatur des Adsorbens, sondern auch der Dispersitätsgrad des sich bildenden Schwermetallsalzes zu beachten. Diese Beziehungen gestatten nach Ansicht Lüppo-Cramers die An-

nahme, daß der grundlegende Unterschied der Reaktionen in heterogenen Systemen als die tiefere Ursache der Lichtempfindlichkeit der Silberhaloide anzusehen ist. Je größer das Korn, um so größer ist — ceteris paribus — die Lichtempfindlichkeit. Denn im Verhältnis zum iondispersen Silber, das etwa bei der photochemischen Zersetzung gelösten Silbernitrats entstehen müßte, ist der Dispersitätsgrad des aus Halogensilber gebildeten Silbers gering, und dadurch ist die Wiedervereinigung mit Halogen erschwert, während bei der Zerlegung des Silbernitrats sich bald ein Gleichgewichtszustand einstellt (Kolloid-Zeitschr. **16**. 150). — Zur Entwicklung von Silberphosphatgelatine sind alle üblichen Entwickler unbrauchbar, außer saurem Metolentwickler. Schleierkeime lassen sich auch hier mit Jodkaliumlösung bloslegen. Durch Wasserstoffsuperoxyddämpfe werden die Reduktionskeime zerstört, wobei das erste Stadium der Schleierkeimanätzung nicht zu beobachten ist. Auffallend und unerklärlich ist die Überführung normal belichteter Bilder in anscheinend solarisierte durch Umwandlung des Silberphosphates in Silberbromid vor der Entwicklung. Eine Sensibilisierung der Silberphosphatgelatine durch Erythrosin ist möglich. Die Schichten lassen sich durch Zitronensäure fixieren. Ein Gelatineunterguß scheint bei Silberphosphatcitratkollodiumschichten eine Sensibilisatorenwirkung auszuüben. Silbermolybdatgelatine erwies sich als sehr wenig empfindlich und stark zu Schleier neigend. Bei Silbercitratgelatine verhinderte der starke Schleier den Nachweis von Belichtungskeimen durch die verschiedensten Agenzien (Phot. Ind. **1915**. 547; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 41). — Sehr ausgeprägte Reifungskristalle beobachtete Lüppo-Cramer beim Reifen von Rhodansilbergelatine. Die feinkörnige Emulsion zeigt nach kurzem Erwärmen große, ausgebildete Kristalle (Kolloid-Zeitschr. **16**. 113). Verschiedene Beispiele von Agglutinationsreifung wurden von R. E. Liesegang bei der Besprechung hierauf bezugnehmender Versuche Lüppo-Cramers diskutiert (Phot. Corr. **1915**. 145).

III. Analytische Methoden zur Emulsionstechnik.

1. Halogenbestimmung.

E. Valenta wies Chlorsilber in Halogensilbergelatineschichten durch Überführung in Ferrocyansilber nach, auf das Brom- und Jodsilber nicht reagieren. Das frisch gebildete Ferrocyansilber wird durch Salpetersäure zu orangefarbenem Ferricyansilber oxydiert (Phot. Corr. **1916**. 198; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 281). — Von L. W. Winkler wurden die bestehenden Methoden zur Bestimmung von Brom und Jod bei Gegenwart von Chloriden geprüft und neue angegeben. Mit Verwendung von Kaliumpermanganat kann die in einer Lösung enthaltene Menge Bromidion auch neben viel Chloridion genau bestimmt werden. Die bromometrische Methode eignet sich besonders zur Bestimmung sehr kleiner Brommengen. Hierbei wird das in Kohlenstofftetrachlorid gelöste freie Brom mit Verwendung wässeriger Jodlösung als Indikator durch Arsentrioxyd gemessen. Die Genauigkeit des Verfahrens von Grange-Fresenius zur Jodbestimmung wurde gesteigert (Zeitschr. f. angew. Chem.

1915. I. 494). — Vgl. ferner Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. I. 477 und 532). — J. Bekk hat die Methode zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nebeneinander nach Baubigny dadurch modifiziert, daß er Chlor- und Bromsilber in Jodsilber überführte und indirekt bestimmte (Chem.-Ztg. **39**. 405; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 4). — O. L. Barnebey. Oxydimetrische und jodometrische Bestimmung von Jodid neben Chlorid und Bromid (Journ. Amer. Chem. Soc. **37**. 1496; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. II. 591). — A. Meyer. Bestimmung von Chlorid und Bromid nebeneinander (Chem.-Ztg. **39**. 708; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. II. 591). — H. J. Cole. Bestimmung von Jod und Brom in Halogeniden mittels Tellursäure (Amer. Journ. Science, Silliman **38**. 265; Chem. Zentralbl. **1915**. I. 635). — Mc. Lean und van Slyke. Methode zur Titration geringer Halogenmengen (Journ. Amer. Chem. Soc. **37**. 1128; Zeitschr. für angew. Chem. **1915**. II. 591).

2. Gelatineuntersuchung.

Nach Wo. Ostwald läßt sich die Multirotation in Gelatinesolen durch ein System von Gleichungen annähernd genau darstellen. Die Viskosität verdünnter Gelatinesole zeigt Parallelerscheinungen der Multiviskosität, die nicht nur qualitativ mit denen der Multirotation übereinzustimmen scheinen (Kolloid-Zeitschr. **17**. 113). — Der Dampfdruck von Gelatine-Wassergemischen in Sol- und Gelform wurde von K. Gerike untersucht (Diss., Erlangen 1914; Kolloid-Zeitschr. **17**. 38; Chem. Zentralbl. **1916**. I. 163). — Von A. Scott wurde die wahre Ausdehnung von 2, 6 und 10%ig. wässerigen Gelatinelösungen für Temperaturen von 0—10° ermittelt (Journ. of phys. Chem. **18**. 677). — Das direkt anzeigende Viscosimeter von Mc. Michael arbeitet nach dem Prinzip der Messung derjenigen Kraft, die nötig ist, in einer gegebenen Zeit die zu prüfende Flüssigkeit in eine bestimmte Bewegung zu setzen (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 961; Chem. Zentralbl. **1916**. I. 126). — J. Schibig. Über die Bedeutung der Viskositätsmessung für die Kenntnis der organischen Kolloide (Intern. Zeitschr. f. Biologie **1**. 260). — E. C. Bingham. Eine Kritik der neueren Untersuchungen über Viskosität (Journ. chem. Soc. **103**. 959). — M. P. Applebey. Die Bestimmung der Viskosität (Journ. chem. Soc. **103**. 2167). — H. Kufferath. Der Einfluß der verschieden konzentrierten Gelatinen auf das Wachstum von Bakterien und Hefen (Zentralbl. f. Bakteriologie **42**. 557; Kolloid-Zeitschr. **17**. 62). — H. Crookes. Über metallische Kolloide und ihre bakteriziden Eigenschaften (Chem. News **109**. 217). — H. Wandrowski. Gelatineprüfung auf Wassergehalt, Aufsaugefähigkeit, Erstarrungspunkt, Schmelzpunkt, Viscosität, Festigkeit der Oberfläche, Veränderung beim Emulsionieren, Aschegehalt, Kalk-, Schwefelsäure-Alaungehalt, Zersetzungskeime (Phot. Ind. **1916**. 4). — G. Frerichs. Prüfung der Gelatine auf schwefelige Säure mit Kaliumjodatstärkepapier (Apoth.-Ztg. **31**. 223; Chem.-Ztg. **1916**. II. 283). — Nach A. Straub färbt Thioninlösung Agar violett, Gelatine dunkelblau (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **27**. 801). — Hinweise für eine rasche, oberflächliche Leimprüfung gab J. Fels (Papier-Ztg. **1914**. 789). —

L. Thiele. Die Fabrikation von Leim und Gelatine (Bibl. d. ges. Techn., Hannover). — A. Cobenzl. Prüfung der Gelatine bei verschiedenen Härtegraden und Zusätzen im Anschluß an Prüfungen der Reinheit des Papieres, der Schutzschicht und der Emulsion (Eders Jahrb. **28**. 70).

3. Prüfung auf Reinheit des Wassers. Wasserreinigung.

Clarence Bahlmann. Die Härtebestimmung in natürlichen Wässern (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 209; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 123). — H. Fischer. Beitrag zur Bestimmung der Gesamthärte im Wasser nach C. Blacher (Zeitschr. öffentl. Chem. **20**. 377; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. II. 67; Chem. Zentralbl. **1915**. I. 25). — O. Küper. Zur Härtebestimmung des Wassers (Zeitschr. f. phys.-chem. Unterr. **29**. 90; Chem. Zentralbl. **1916**. I. 1190). — Permutit-A.-G. Berlin. Mittel zum Enthärten von Wasser nach Art der basenaustauschenden Stoffe (D.R.P. 85^{b}. 280691). — K. Ruegg. Verfahren zum Enthärten, Enteisenen, Entmanganen und Entsalzen von Gebrauchs- und Trinkwasser (D.R.P. angem. 85^{b}. R. 38359). — A. Kannenberg. Verfahren und Vorrichtung zum Zuführen und Verteilen der Luft für geschlossene Wasserenteisenungsanlagen (D.R.P. 85^{a}. 286913; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 67). — A. Krüger und G. Radlik. Verfahren zur Enteisenung von Grundwasser mittels mit Luft gesättigten Wassers in einem geschlossenen Strome (D.R.P. 85^{a}. 282408; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 174). — O. Vollmar. Verfahren zum Enteisenen und Entmanganen von Wasser (D.R.P. 85^{a}. 283155; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 230). — W. Wagenknecht. Verfahren zum Reinigen von natürlich vorkommenden Wässern, die das Eisen organisch gebunden enthalten (D.R.P. angem. 85^{a}. W. 43572). — J. Zöllner. Enteisenungsanlage, bei der Wasser durch Luftsauerstoff enteisenet und darauf filtriert wird (D.R.P. 85^{a}. 286295). — O. Mayer. Zur Filtration des Chlorions in natürlichen Wässern (Zeitschr. f. analyt. Chem. **54**. 147; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 304). — A. Gautier und P. Clausmann. Fluor in Trinkwässern (Bull. Soc. Chim. **15**. 657; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 123). — L. W. Winkler. Über die Bestimmung der freien Kohlensäure in Trink- und Nutzwasser (Zeitschr. f. analyt. Chem. **53**. 746; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II, 174). — L. W. Winkler. Bestimmung von unterchloriger Säure, Mangan und Phosphorsäure in Wasser (Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. I. 22). — L. Rosenthaler u. V. Jahn. Nachweis von salpetriger Säure in Trinkwasser (Apoth.-Ztg. **30**. 265; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 409). — C. Scholl. Die Perchloratmethode zur Kaliumbestimmung für Wasseranalysen (Journ. Amer. Chem. Soc. **36**. 2085). — H. Pick. Bestimmung kleinster Mengen von Blei in Leitungswasser (Arb. Kais. Gesundh.-Amt **48**. 155; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. II. 13). — J. Tilmans und H. Mildner haben in ihrer Arbeit über die Prüfung des destillierten Wassers auf Brauchbarkeit für Salvarsanlösungen eine Reihe von Methoden zur Bestimmung von Bakterien und aller in Frage kommenden Metalle angegeben, die auch für die Wasserprüfung für photographische Zwecke Beachtung ver-

dienen (Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. I. 469). — M. Riegel. Verfahren zum Keimfreimachen von Wasser bei gewöhnlicher oder bis auf 40° erhöhter Temperatur (D.R.P. 85ª. 280998; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 67). — R. W. Pryer. Wasserreinigung durch Ozon (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 797; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 409). — L. W. Winkler. Bestimmung des Reduktionsvermögens natürlicher Wässer (Zeitschr. f. analyt. Chem. **53**. 561; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. II. 13). — P. Rohland. Kolloidtonreinigungsverfahren (Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 68).

IV. Struktur photographischer Schichten.

Nach den Darlegungen von C. E. K. Mees besteht die Bromsilbergelatine aus einem Konglomerat von Zellen, deren Wände aus hochprozentiger Gelatine bestehen und deren Inneres neben dem Bromsilberkorn eine relativ verdünnte Gelatinelösung enthält. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Korngröße wird dadurch erklärt, daß das hochempfindliche Korn mittlerer Größe nur an einer einzigen Stelle durch Licht verändert zu werden braucht, während das aus einem Netzwerk von Kristallen bestehende, weniger empfindliche und mehr disperse Korn an jedem einzelnen Teilkristall verändert werden muß. Das hochdisperse Korn schließt Gelatine in sich ein, die erst vom Licht durchdrungen werden muß, während das gereifte Korn gelatinefrei ist. Licht macht aus dem Bromsilberkorn Elektronen frei. Aus der Berechnung der zur Erzeugung eines Silberkernes erforderlichen Energiemenge geht hervor, daß sich innerhalb eines Bromsilberkornes nur ein einziger Silberkern bilden kann, wozu das Überschreiten eines Schwellenwertes erforderlich ist. Beim Eindringen der Bäder ist eine Makrodiffusion durch die Lumina von einer Mikrodiffusion durch die Wände der Poren zu unterscheiden. Bei der Entwicklung wird Bromsilber gelöst. Aus dieser Lösung schlägt sich nascierendes Silber auf den Keimen nieder. Das Auflösungsvermögen des Kornes ist nicht proportional seiner Feinheit, da bei einem bestimmten Feinheitsgrad eine seitliche Zerstreuung des Lichtes eintritt. Näher untersucht wurde der Einfluß der Korngröße auf Gradation, Farbe des Silberniederschlages, Solarisation und andere Eigenschaften der Emulsion (Journ. Franklin Inst. **179**. 141; Chem. Zentralbl. **1916**. I. 1291; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 291; Kolloid-Zeitschr. **18**. 287; Phot. Ind. **1915**. 281 und 297). — Lüppo-Cramer wies darauf hin, daß sich durch Ausbleichen mit Quecksilberchlorid die innere Struktur des gewöhnlichen Negativsilbers mikroskopisch sichtbar machen läßt. Daß das normale Negativsilber kein kompaktes Metall ist, sondern die ausgesprochene Mikrostruktur eines Gels zeigt, war bereits früher u. a. aus seiner Labilität beim Trocknen und Wiederquellen und aus seiner Peptisierbarkeit beim Kochen mit Wasser hergeleitet worden (Kolloid-Zeitschr. **16**. 112). — Chapman Iones bestimmte die Teilchengröße der Silberpartikel für bestimmte Farben und stellte die Abhängigkeit der Farbe von einem bestimmten Partikeldurchmesser fest (Wien. Mitt. **20**. 76; Phot. Ind. **1915**. 269). — Von K. Schaum wurde auf die Wirkung von Wassertropfen auf Halogen-

silbergelatineschichten als Folge partieller Quellung hingewiesen und an Mikrophotogrammen eingehend erörtert. Eine besondere Rolle scheint hierbei die Zugwirkung der eintrocknenden Gelatine zu spielen (Zeitschr. f. wiss. Photogr. **16**. 154). — Nach E. Senior ist die Markierung von Wasser-(Regen)-tropfen auf Bromsilbergelatine auf physikalische Ursachen, und zwar auf Falten- und Wellenbildung in der Gelatine zurückzuführen (Brit. Journ. of Photogr. **1916**. 403; Phot. Ind. **1916**. 542). — Lüppo-Cramer teilte seine Beobachtungen über die Vorgänge mit, die nach seiner Ansicht die Größe des Plattenkornes und die Plattenoberfläche beeinflussen können. Die Begriffe: Plattenstruktur und Kornstruktur seien nach Kaiserling streng zu trennen (Phot. Ind. **1915**. 148). — Die Größe des Plattenkornes ist nach Frisius praktisch von keinem Einfluß auf die Vergrößerungsfähigkeit des Negativs (Phot. Ind. **1915**. 102).

V. Latentes Bild.

Umfangreiche Untersuchungen über Natur und Beeinflussung der latenten Bildsubstanz stellte in der Berichtszeit Lüppo-Cramer an. Als Hinweis auf eine Zerstäubung des Bromsilbers im Lichte betrachtet er die Tatsache, daß beim Behandeln der Platte mit Ammoniakdampf die belichteten Teile grobkörniger als die unbelichteten werden (Kolloid-Zeitschr. **17**. 51). — Auch die Erscheinung, daß Entwicklungspapiere, Diapositive und auch gewöhnliche Negative nach Behandlung mit einem verdünnten Bichromatbade weichere Bilder geben, erklärte er dadurch, daß das Bromsilber an den stärker bestrahlten Bildstellen infolge der Lichtzerstäubung einen höheren Dispersitätsgrad besitzt als an den schwächer belichteten. Es sei deshalb dem oxydierenden Einfluß des Bichromates leichter zugänglich (Phot. Ind. **1915**. 428; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 41). — Es ist noch unentschieden, ob die von Lüppo-Cramer beschriebene Wirkung der Amidolimprägnierung auf das Zustandekommen des Zerstäubungsbildes als Beweis dafür zu betrachten ist, daß das Amidol die Empfindlichkeit bei nachfolgender gewöhnlicher Entwicklung deshalb herabsetzt, weil es die Zerstäubung verhindert (Phot. Corr. **1915**. 278). — Bei der Untersuchung der Lichtreifung an jodierten Silberspiegeln ergab sich, daß bei diesem rein physikalischem Vorgange unterschieden werden muß zwischen der Zerstäubung des Kornes durch Licht und der nachfolgenden Teilchenvergrößerung, die durch eine intermediäre Lösung in Jod vermittelt wird (Kolloid-Zeitschr. **16**. 150). — Das latente Bild auf Jodsilber läßt sich als Hauchbild durch Joddämpfe sichtbar machen und photographieren. Es handelt sich um eine Kondensation des Joddampfes durch das physikalisch veränderte, höher dispers gewordene Jodsilber (Phot. Ind. **1915**. 444; Kolloid-Zeitschr. **17**. 26). — Zur Entwicklung des latenden Bildes auf Jodsilber durch Wasser- und Joddämpfe vgl. auch Phot. Rundsch. **52**. 193. — Hochdisperses und mit Natriumnitrit getränktes Bromsilber, das nach der Belichtung mit Ammoniak geräuchert und grobkörniger gemacht wurde, geht in Photobromid über, das gegen Chromsäure und Persulfat beständig ist (Kolloid-Zeitschr. **17**. 26; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 41). — Ein anderer Fall von Photobromidbildung durch Reifung

wurde beim Zusammentritt der Kolloidteilchen nach dem Belichten in einem Gelgerüst beobachtet (Kolloid-Zeitschr. **17.** 26—28). — Die Versuche Lüppo-Cramers über Kornoberflächenbeeinflussung zeigen, daß Behandlung mit Molybdat das latente Bild für physikalische Entwicklung mehr abschwächt wie für chemische. Mit Molybdat behandelte kornlose Bromsilberplatten haben an sich eine bedeutend geringere Empfindlichkeit wie nicht vorbehandelte Platten, sowohl bei chemischer wie bei physikalischer Entwicklung. Bei Ammoniakdampfentwicklung zeigt sich dagegen die Molybdatplatte überlegen. Kaliumbichromat verhält sich ähnlich. Der Versuch zeigt, daß die Verhinderung des Zustandekommens des chemischen latenten Bildes durch Oxydationsmittel die Ausbildung des mechanischen Bildes unterstützt. Auch Halogenabsorptionsmittel, wie Nitrit, beeinträchtigen das Reifungsbild bei Ammoniakdampfentwicklung nicht, sondern fördern es (Kolloid-Zeitschr. **17.** 135). — Durch neuere Versuche an Lippmann-Platten wurde festgestellt, daß durch Imprägnierung mit Bromkalium die chemische Veränderung der Platte im Licht beeinträchtigt und die auf der Erhöhung des Dispersitätsgrades beruhende Entwicklung mit Ammoniak befördert wird. Im Gegensatz zu dem Verhalten gereifter Schichten ergeben unter Sensitometerskalen im Sonnenlicht belichtete kornlose Schichten bei Ammoniakentwicklung dieselbe Gradzahl wie bei Reduktionsentwicklung, falls vor der Belichtung keine Reduktionskeime vorhanden waren (Kolloid-Zeitschr. **17.** 51). — Lüppo-Cramer erzielte auch mit Rhodanammonium eine entwicklungsbeschleunigende Wirkung der Keimbloßlegung bei nachfolgender physikalischer Entwicklung in Metolsilberlösung und chemischer Entwicklung mit Glycinpottasche und Metolsoda. Dagegen trat bei Entwicklung mit Hydrochinonpottasche eine Verdeckung der Wirkung des Rhodansalzes ein, hervorgerufen durch einen sekundären Einfluß des Rhodanids auf den Reduktionsvorgang (Phot. Corr. **52.** 107). — Die Untersuchungen H. Nordensons über die zerstäubende Wirkung des Lichtes mit besonderer Rücksicht auf die photographischen Probleme führten zu dem Ergebnis, daß bei Metallen im Vakuum oder in Gasen keine Zerstäubung stattfindet. Bei Metallen in Flüssigkeiten findet in gewissen Fällen, aber nur auf chemischem Wege, Kolloidbildung statt. Bei nichtmetallischen Substanzen findet in einigen Fällen Strukturänderung statt, die auf chemische Umwandlungen zurückzuführen ist. H. Nordenson stellt somit die Existenz einer Lichtzerstäubung in Abrede. Bei dem Fehlen stichhaltiger Nachweise für die Strukturveränderung photographischer Schichten infolge Lichtwirkung sei die auf Annahme einer Lichtzerstäubung beruhende Erklärung des latenten Bildes (besonders bei lichtentwickelten Bildern und Umkehrungserscheinungen) zu verwerfen (Zeitschr. f. wiss. Photogr. **15.** 1). — Auf Grund seiner früheren, auch an dieser Stelle wiedergegebenen Arbeiten trat Lüppo-Cramer in wesentlichen Punkten der Ansicht Nordensons entgegen und glaubte, daß die Zerstäubungsreaktionen nicht wesentlich davon berührt werden, ob die Zerstäubung primär auftritt oder erst als sekundäre Folge der Halogenexplosion im Korninneren aufzufassen sei (Zeitschr. f. wiss. Photogr. **15.** 125). — H. Nordenson wies darauf hin, daß diese

Einwände Lüppo-Cramers in anbetracht seiner hypothetischen Annahmen sowohl im Falle des Jodsilbers wie der Ammoniakreifung des belichteten Bromsilbers nicht stichhaltig seien (Zeitschr. f. wiss. Photogr. **15.** 288). — Auf Grund der experimentellen Arbeiten P. G. Nuttings hält K. Mees der Subhaloidtheorie entgegen, daß die während der Belichtung auf die Platte gelangende Energiemenge weder hinreicht, um eine merkliche Menge von metallischem Silber noch von Subbromid zu bilden. Die Idee eines latenten Bildes, bei dem sich die einzelnen Körner chemisch nennenswert vom Bromsilber unterscheiden, sei fallen zu lassen. Die Untersuchung behandelte einen speziellen Fall der Exposition, bei der die Energiemenge des Lichtes gerade noch hinreichte, um in jedem Korn ein Molekül zu beeinflussen, und K. Mees glaubt, daß die latente Bildsubstanz aus Körnern bestehe, von denen jedes unter dem Einfluß des Lichtes auf 1 Molekül 1 Elektron verloren hat. Dieses um 1 Elektron ärmere Molekül übt bei der Entwicklung eine Keimwirkung aus (Journ. Amer. Chem. Soc. **35.** 1727; Kolloid-Zeitschr. **18.** 171). — Nach Versuchen M. Volmers besteht ein Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und lichtelektrischem Leitfähigkeitseffekt. Es ist wahrscheinlich, daß der letztere nicht durch freie, sondern durch partiell abgetrennte Elektronen erfolgt (Zeitschr. f. Elektrochem. **21.** 113; Chem. Zentralbl. **1915.** I. 1246). — Als reine Dissoziationserscheinung wird das latente Bild von R. Formhals aufgefaßt. Die strahlende Energie dissoziiert bei Gegenwart der stets wasserhaltigen Gelatine das Bromsilber. Der Entwickler reduziert nur das dissoziierte Bromsilber. Bromkalium hemmt die Dissoziation und damit die Entwicklung (Chem.-Ztg. **39.** 917; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916.** II. 147; Chem. Zentralbl. **1916.** I. 358; ferner eine Mitt. Phot. Corr. **53.** 115). — R. Lorenz, W. Eitel und K. Hiege beobachteten, daß Kristalle von Chlor- und Bromsilber im Strahlenkegel des Ultramikroskopes bei längerer Belichtung mehr und mehr undurchsichtig werden und eine violette bis schwarze Färbung annehmen. Diese Färbung beruht auf Ausscheidung metallischen Silbers, die nach R. Zsigmondy im Sinne der Submikronenbildung anzusprechen ist. Die Verfasser folgern, daß das latente photographische Bild gleichfalls nur aus einem äußerst feinen Metallnebel in dem betreffenden Haloidsalz in kolloidaler Verteilung bestehe (Zeitschr. f. anorg. Chem. **91.** 46 und **92.** 27; Kolloid-Zeitschr. **18.** 121; Phys.-Chem. Zentralbl. **12.** 25). — Die Bedeutung dieser Beobachtungen für die Silberkeimtheorie des latenten Bildes gemäß der Gleichung: $n\,AgBr + \text{Licht} = \underbrace{(n-1)\,AgBr + Ag}_{\text{latentes Bild}} + Br$ liegt auf der Hand.

Es wurde ferner gezeigt, daß die durch Lichtwirkung in einem optisch leeren Bromsilberkristall ausgeschiedenen sehr kleinen Teilchen durch Erwärmen bei Lichtausschluß wachsen. Auf die interessanten Ergebnisse dieser allgemein Metallnebel und Pyrosole behandelnden Arbeit von R. Lorenz sei ausdrücklich hingewiesen. — In seiner Arbeit über den Einfluß des Lichtes auf kolloide Systeme untersucht H. Stintzing die Frage nach der Existenz physikalischer Wirkungen des Lichtes, besonders den Einfluß des Lichtes auf den Dispersitätsgrad kolloider

Systeme und die Stoffanreicherung durch Wanderung nach den belichteten Teilen partiell bestrahlter kolloider Systeme (Kolloidchem. Beihefte **6.** 231; Chem. Zentralbl. **1915.** I. 777). — Nach B. Homolka besitzen indogene Entwickler die Fähigkeit, das latente Lichtbild zu einem aus metallischem Silber und aus einem indigoiden Farbstoff zusammengesetzten sichtbaren Bild zu entwickeln. Außer den bereits früher angeführten Körpern wird jetzt auch das 4-Oxykarbostyril, daß durch das latende Bild zu Karbindigo oxydiert wird, genannt. Bekanntlich schließt B. Homolka aus diesem Verhalten auf die Perbromidnatur des latenten Bildes (Phot. Corr. **53.** 201). Auch darin glaubt er eine Stütze für diese Theorie zu sehen, daß stark solarisierte Schichten durch leicht oxydierbare Lösungen wieder in einen annähernd normalen Zustand zurückversetzt werden können. Solche Lösungen sind: Ferrocyankalium, Sulfite, Anilinsalze, Resorcine, m-Diamine, m-Amidophenole u. a. Besonders wirksam ist die -NH-CH_2-Gruppe, z. B. in Phenylglycin. Derartig regenerierte Schichten eignen sich sowohl für den Auskopier- wie für den Entwicklungsprozeß (Phot. Corr. **53.** 285). — Eine Selbstverstärkung des latenten Bildes beobachteten Abrahams und Mees während der Aufbewahrung. Die Empfindlichkeit soll während der ersten vier Stunden nach dem Belichten um 10% steigen und in den nächsten 4—6 Stunden um weitere 5%. Danach bleibt die Empfindlichkeit konstant (Wien. Mitt. **20.** 279). — Unter Hinweis auf die in meinem letzten Bericht angeführten Arbeiten von J. Beck erwähne ich noch die Untersuchungen von L. Wöhler und W. Krupko über die Lichtempfindlichkeit der Azide des Silbers, Quecksilbers, Bleies, des basischen Bleies und des Cupro- und Cuprioxydes. Die entstandenen Belichtungsprodukte bestehen nach Ansicht der Autoren nicht aus Subaziden, sondern aus einem Gemisch von unverändertem Normalazid und fein verteilten kolloidem Metall (Berl. Ber. **46.** 2045).

VI. Umkehrerscheinungen.

K. Schaum führte auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker zu Leipzig 1916 folgendes aus: Bemühungen zur Vervollkommnung der photographischen Schichten sind um so aussichtsreicher, je besser wir den Mechanismus der photographischen Reaktion an Halogensilbergelatine erkennen. Aus der eigenartigen Form der Schwärzungskurve hat man auf eine dreistufige Folgereaktion geschlossen (Elder, Trivelli). Nimmt man das (partiell umkehrbare) Reaktionsschema A (Halogensilber) $\rightleftarrows$ B (entwickelbares Lichtprodukt) $\rightleftarrows$ C (nicht entwickelbares Lichtprodukt) an, ohne etwas Näheres über die chemische bzw. physikalisch-chemische Natur der Stoffe oder Stoffsysteme B und C auszusagen, so lassen sich zahlreiche, sonst schwer zu deutende Erscheinungen, wie die eigenartigen Umkehrungen vom Typus des Claydenschen Effektes (schwarze Blitze) leicht erklären. Die unter vergleichbaren Bedingungen gewonnenen Schwärzungskurven für verschiedene Energiearten zeigen ein sehr verschieden hohes Maximum (Volmer). Ein besonders hohes liefern Röntgenstrahlen, ein mittleres Funkenlicht, ein niedriges gewöhnliches Tages- oder Lampenlicht. Bei sukzessiver

Einwirkung verschiedener Energieformen treten anomale Summationserscheinungen auf; z. B. bleibt bei der Reihenfolge X-Strahlen und gewöhnliches Licht die Schwärzung meist hinter der zu erwartenden zurück, sie kann sogar geringer sein als jede der von den angewendeten Energiemengen bedingten Einzelschwärzungen (Villard u. a.). Bei umgekehrter Reihenfolge der Bestrahlungen unter sonst völlig gleichen Bedingungen sind die Schwärzungen größer als die erwarteten (Volmer und Schaum). Die ganze Fülle der recht verwickelten Erscheinungen läßt sich übersehen, wenn man annimmt, daß die erste Bestrahlung bestimmte Mengen von B und C gebildet hat, und daß durch die zweite Bestrahlung die nach dem oben angeführten Reaktionsschema möglichen Vorgänge sich mit einer von der Natur der Strahlung abhängigen Geschwindigkeit abspielen; je nachdem $\Delta B \gtreqless 0$ ist, wird die Summationsschwärzung größer, gleich oder kleiner sein, als die durch die erste Einwirkung allein erzielte. Nach Villard sollen die spektralen Empfindlichkeiten der Reaktionen $A \leftarrow B \rightarrow C$ ein Minimum im Grün haben. Nach neueren Versuchen von Langerhannß scheint dagegen die spektrale Empfindlichkeitskurve der betreffenden Platte maßgebend zu sein. Abgesehen von der Deutung bekannter, verwickelter Phänomene hat jenes Reaktionsschema in sofern Nutzen gebracht, als es interessante Erscheinungen vorhersagte, die realisierbar waren, so daß es mindestens als heuristisch wertvolle Arbeitshypothese betrachtet werden darf (Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. I. 395). — Nach K. Mees wird bei starker Belichtung Bromsilber in Silber und Brom gespalten. Brom verhindert exponiertes Bromsilber an schneller Entwicklung. Daher sind Bromsilberkörner, die vom Licht völlig gespalten sind, schwerer als solche Körner zu entwickeln, die nur den photoelektrischen Effekt des latenten Bildes erfahren haben (Phot. Ind. **1915**. 298). — Versuche Lüppo-Cramers zeigten, daß gereifte Chlorsilbergelatine sich der Solarisation gegenüber ganz analog der Bromsilbergelatine verhält, nur daß bei Chlorsilber Größe und Struktur des Kornes das Zustandekommen der Umkehrung noch mehr wie bei Bromsilber beeinflussen (Phot. Corr. **52**. 281; Phot. Wochenbl. **42**. 5). — Solarisiert belichtete Schichten werden nach oxydativer Behandlung nicht leichter reduzierbar, wie das Versagen der Eisenoxalatentwicklung des mit Chromsäure behandelten Bildes beweist. Bei Anwendung sulfithaltiger Entwickler wird der Prozeß durch die keimbloßlegende Wirkung des Sulfits verwickelter (Phot. Corr. **52**. 339). — Das Verhalten der Reduktionsmittel gegenüber solarisierten Bildern deutete Lüppo-Cramer nicht im Sinne der Homolkaschen Perbromidtheorie (s. o.), sondern als Wirkung von halogenentziehenden Mitteln, die nur während der Belichtung eintritt und in der üblichen Weise auch ohne Annahme des hypothetischen Perbromids erklärt werden kann (Phot. Corr. **53**. 386). — Die schon früher von M. Mercier (Bull. de la Soc. franç. de Photogr. **1898**. 429; Photogr. Mitt. **1898**. 237) und E. Valenta (Eders Jahrb. **1899**. 320) bearbeitete Imprägnierung photographischer Schichten mit Amidol als Schutzmittel gegen Solarisation wurde nachgeprüft. Danach wird durch Vorbehandlung mit oxydierten wie nicht oxydierten Amidollösungen die Empfindlichkeit bei chemischer

und physikalischer Entwicklung stark vermindert. Die Wirkung ist um so stärker, je weniger oxydiert die Lösung ist. Die Wirkung des Amidols auf Empfindlichkeit und Solarisationsverminderung ist auf dasselbe Prinzip zurückzuführen wie die Wirkung halogenabsorbierender Substanzen allgemein (Phot. Ind. **1915**. 192). — Die Wiederumkehr solarisierter Schichten durch partielle Fixierung kann nicht auf einen verschiedenen Zustand der verschiedenen Schichtlagen nach Oberfläche und Dicke zurückgeführt werden, sondern es handelt sich um eine keimbloßlegende Wirkung des Thiosulfates auf die belichteten Bromsilberkörner (Phot. Corr. **52**. 340). — R. E. Crowther vermied die Solarisation durch Baden der Platten in p-Phenylendiamin oder seinen Derivaten bzw. durch Zusatz dieser Körper zur fertigen Emulsion bei nachfolgender Entwicklung mit salzsaurem p-Phenylendiamin (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 817; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 523; La Photographie **1914**. 95; Eders Jahrb. **28**. 307; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 974).

VII. Entwicklung.

1. Theorie der Entwicklung.

Allgemeines. In seinen Beiträgen zur physikalischen Chemie der Entwicklung hob K. Mees hervor, daß die Geschwindigkeit der Entwicklung der allgemeinen Gleichung für eine molekulare Reaktion entspricht und hauptsächlich durch Diffusionsvorgänge beeinflußt wird (Chem.-Ztg. **1914**. 428). — Eine Nachprüfung des Watkinschen Entwicklungsfaktors wurde von K. Mees und S. H. Wratten unter Berücksichtigung der Stärke des Entwicklers, der Temperatur und des Alkaligehaltes der Lösung vorgenommen. Danach kann bei Einhaltung gewisser Grenzen ein Konstantbleiben des Faktors angenommen werden (Brit. Journ. of Phot. **1916**. 430; Phot. Ind. **1916**. 576; Phot. Corr. **53**. 370). — Die Zuverlässigkeit des Entwickelns mit Hilfe des Entwicklungsfaktors unter Zugrundelegung der Anentwicklungsdauer wurde von R. Renger-Patzsch betont und die Anwendung dieser Methode bei verschiedenen Entwicklern beschrieben (Phot. Ind. **1916**. 698). — Vgl. E. A. Biermann. Die Berechnung des Entwicklungsfaktors bei Autochromplatten (Camera Craft **1914**. 555; Phot. Wochenbl. **41**. 110). — F. C. Frary und A. H. Nietz nahmen nach ihren Untersuchungen über das Reduktionsvermögen photographischer Entwickler, gemessen durch ihre Einzelpotentiale, über die Wasserstoffpotentiale von Natriumhydratlösungen und die Dissoziationskonstante des Wassers, sowie über die Hydrolyse von Natriumkarbonat in Lösung an, daß je nach den Bedingungen Natrium in ein oder in beide Hydroxyle des Hydrochinons eintreten kann. Bei Abwesenheit von Sulfit entsteht bei den üblichen Konzentrationen Mononatriumhydrochinon. Auch bei vollständiger Oxydation verändert ein Hydrochinonentwickler seinen Alkalititer nicht. Ohne Gegenwart von Sulfit scheint sich 1 Mol Metol mit 3 Mol Natriumhydroxyd zu verbinden (Journ. Amer. Chem. Soc. **37**. 2273; Chem. Zentralbl. **1916**. I. 358). — Nach weiteren Untersuchungen läßt sich das absolute Re-

duktionsvermögen der Entwickler durch die Berechnung des Wasserstoffpartialdruckes, dem der Entwickler entspricht, feststellen (Journ. Amer. Chem. Soc. **37.** 2246; Chem. Zentralbl. **1916.** I. 357). — Die oxydierende Einwirkung von Silbersalzen auf p-Amidophenol und Metol untersuchte F. Kropf und charakterisierte die Oxydationsprodukte dieser Substanzen (Journ. f. prakt. Chem. **88.** 73; Chem. Zentralbl. **1913.** II. 549; Eders Jahrb. **28.** 328). — Über die Löslichkeiten schwerlöslicher Silbersalze vgl. die Untersuchungen von A. E. Hill und A. Thiel (Journ. Amer. Chem. Soc. **37.** 508 und 510; Chem. Zentralbl. **1915.** I. 1253).

Beschleunigung und Verzögerung der Entwicklung. Eine Reihe von Isocyaninen beschleunigen bei einer bestimmten Zusammensetzung des Entwicklers sowohl die Entwicklung des Lichtbildes wie des Schleiers. Lüppo-Cramer glaubte, daß die Koagulationswirkung der Farbstoffe hierbei eine Rolle spiele, und daß die nach dem vorliegendem Tatsachenmaterial noch nicht abgeschlossene Erklärung auf kolloidchemischem Gebiete zu suchen sei (Kolloid-Zeitschr. **18.** 163). — Die Reaktion wird von Erythrosin vereitelt, woraus gefolgert werden kann, daß sie im Bereiche des Bromsilberkornes vor sich geht. Diese Versuche brachten auch interessante Ergebnisse über Beeinflussung der Reaktion durch die Konzentration der Farbstofflösungen und durch die Art des Entwicklers (Kolloid-Zeitschr. **19.** 17). — Nach einer weiteren Versuchsreihe Lüppo-Cramers setzen eine Reihe von basischen Farbstoffen bei alkalischer Entwicklung den Dispersitätsgrad des reduzierten Silbers erheblich herab. Man kann daher annehmen, daß die zu Beginn der Entwicklung intermediär entstehenden Silberteilchen noch im amikroskopischen Gebiete liegen und durch die erstarrte Gelatine diffundieren können. Die Reaktion tritt sowohl bei der Reduktion von Bromsilber und Lösungsmittel (Thiosulfat, Rhodanammonium, Ammoniak) wie auch von Silbernitrat ein. Dagegen findet bei der Anwendung saurer Reduktionsmittel bei Gelatinegegenwart eine Verzögerung der Reduktion durch Zusatz derselben Farbstoffe statt (Kolloid-Zeitschr. **19.** 278). — Die Beschleunigung der Eisenvitriolsilbersalzreduktion durch Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure und Weinsäure führte Lüppo-Cramer darauf zurück, daß durch die genannten Säuren die Ferriionen weitgehender in ein Komplexion übergeführt werden wie die Ferroionen. Es werden mehr Ferriionen beseitigt, die Tendenz der Umkehrung wird verringert und dadurch die Reduktionswirkung unterstützt (Phot. Corr. **52.** 36). — Vgl. hierzu auch die älteren Abeggschen Arbeiten (Arch. f. wiss. Photogr. **2.** 76; Zeitschr. f. anorg. Chem. **20.** 471 und 481). — Einen Fall von Entwicklungsbescheunigung durch Mangansuperoxyd bei saurem Amidolentwickler beobachtete E. Cousin (Bull. Franç. **1914.** 186; Phot. Wochenbl. **41.** 3). — Die Entwicklungsbeschleunigung durch Quecksilberjodid ist nach Lüppo-Cramer unabhängig vom Quecksilbergehalt und ist nur auf die allgemeine Beschleunigung infolge der Keimbloßlegung durch lösliche Jodide in bestimmten Entwicklern zurückzuführen. Da außer den Belichtungskeimen auch die Schleierkeime bloßgelegt werden, ist die Methode ohne praktische Bedeutung (Phot. Corr. **53.** 349). — Über Newtons

Methode der Anwendung von Jodquecksilber als Bescheuniger in pottasche- oder sodahaltigen Entwicklern vgl. Bull. of Photogr. Nr. **466.** 54; Phot. Ind. **1916.** 593. — Lüppo-Cramer führte die Eigenschaft einer Anzahl von Alkalisalzen wie Citrat, Phosphat, Wolframat, Molybdat und Borat, die Entwicklung unter gewissen Bedingungen stark zu verzögern, darauf zurück, daß die entsprechenden Säuren schwerlösliche Silbersalze bilden (Phot, Corr. **52.** 169). — Während hier ein ausgesprochen stabilisierender Einfluß der genannten Salze auf die Silbersole vorliegt, konnte früher festgestellt werden, daß die meisten Neutralsalze wie Sulfate, Nitrate, Oxalate u. a., die Suspensionskolloide koagulieren und beschleunigend in den Hervorrufungsprozeß eingreifen (Phot. Corr. **52.** 35: Kolloid-Zeitschr. **15.** 164; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915.** Heft 29. 190; Chem. Zentralbl. **1915.** I. 591). — L. T. Woods entwickelte mit formalinhaltigem Hydrochinonentwickler, um durch Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit ein langsames Angreifen der Lösung zu erzielen (Brit. Journ, of Photogr. **1913.** 769). — Über Verzögerung der Entwicklung durch Glycerinzusatz bei Platinbildern (vgl. Photogr. Times **1915.** 260; Photogr. Wochenbl. **41.** 165). — J. Maldiney, Zusatz von Zucker zu Metolhydrochinonentwickler macht diesen viskoser und läßt die Lösung langsamer in die Gelatine eindringen (Compt. rend. **161.** 73). — Als Verzögerer wurde eine Mischung von Bromkalium und Cyankalium empfohlen (Phot. Ind. **1915.** 735).

Thermoentwicklung. Die Thermoentwicklung erfuhr eine neue Bearbeitung von F. C. Lambert, der eine neue Tabelle der proportionalen Zeiten für Entwickler verschiedener Temperaturkoeffizienten aufstellte (The Photogr. Times **1915.** 386; Phot. Ind. **1915.** 735). — Das Arbeiten mit hochtemperierten Entwicklerlösungen wird in Camera Craft (**1915.** 121) beschrieben. Die Angaben sind für Tropenentwicklung zu beachten. Empfohlen und bearbeitet wurden Amidol, Metochinon, Pyrogallolmetol, Hydrochinonmetol (Phot. Ind. **1915.** 332). — Eine Vorhärtung mit Formalin bei Thermoentwicklung empfahl Clute (Phot. Ind. **1915.** 554; Phot. Corr. **53.** 39). — Vgl. ferner A. Purdon. Glycin als Thermoentwickler (Phot. Ind. **1916.** 140). — Thermoentwicklung mit Edinol (Popular Photography **1916.** 234; Phot. Ind. **1916.** 196). — Glycin ist wenig empfindlich gegen Kälte (nach v. Hübl, Phot. Rundsch. **53.** 11). — Einfluß der Temperatur auf Metollösungen (Wien. Mitt. **20.** 38). — Den Einfluß niedriger Temperatur beim Arbeiten mit verschiedenen Entwicklern und Tonungsbädern besprach P. Hanneke (Phot. Chron. **1915.** 385).

Entwicklung bei Fehlexpositionen. Bei der Entwicklung von Platten zweifelhafter Exposition bestimmten die Gebr. Lumière unter Benutzung einer für diesen Zweck umgearbeiteten Tabelle aus der Dauer der Anentwicklnng (der Anentwickler enthält sehr wenig Alkali) die Ausentwicklungszeit nebst der Zusammensetzung des erforderlichen Entwicklers. Als Stammentwickler dient Pyrogallolsoda (Phot. Ind. **1916.** 609). J. A. Detonie. Die Praxis der Entwicklung bei zweifelhaft richtiger Exposition. Verlegt Wien IX. — Entwicklung bei zweifelhafter Belichtung (Phot. Chron. **1915.** 209). — Zweischalenentwicklung bei zweifel-

hafter Belichtung (Wien. Mitt. **20**. 271). — Renwik besprach Theorie und Praxis der Behandlung unterexponierter Platten in einer längeren Abhandlung (Phot. Journ. **53**. 127; Bull. Soc. Franç. **1913**. 374). — Bei unterbelichteten Platten vermeidet man zu große Härte durch häufige Unterbrechung des Entwickelns, in dem man den Entwickler in den Zwischenzeiten an den stark belichteten Stellen sich aufbrauchen läßt (Phot. Corr. **53**. 312). Rationelle Entwicklung unterexponierter Schichten (Atelier **1916**. 77).

Schleier. Die Verschleierung durch Neutralsalze und basische Farbstoffe, wie Isocyanine, glaubte Lüppo-Cramer auf eine gemeinsame Ursache zurückführen zu können. Die Schleierbildung durch Farbstoffe ist auf eine Koagulierung der von Anfang an in der Schicht vorhandenen Silberamikronen zurückzuführen, wobei die Natur des Entwicklers nicht mehr ausschlaggebend ist. Die Entwicklungsbeschleunigung durch Farbstoffe besteht in der Koagulationswirkung auf die erst bei der Entwicklung entstehenden Silberteilchen. Diese Wirkung ist daher abhängig vom Dispersitätsgrad des naszierenden Silbers und damit von der Entwicklungsart. Die Koagulation von Silberultramikronen findet leichter in flüssigen Emulsionen als beim Baden fertiger Platten statt. Die den Schleier begünstigende Wirkung des Ammoniaks bei Gegenwart basischer Farbstoffe beruht darauf, daß Ammoniak an der äußersten Oberfläche Bromsilberteilchen löst, die beim Eintrocknen wieder auskristallisieren und Farbstoff einschließen. Dieses tiefere Eindringen des Farbstoffes in das Bromsilber begünstigt sowohl Schleierbildung wie optische Sensibilisierung (Phot. Corr. **53**. 231). — Lüppo-Cramer brachte Mikrophotogramme des Schleierkornes sogenannter glasklarer Schichten (Phot. Corr. **52**. 105). — Blake Smith. Entfernung von Gelb- und anderen Farbschleiern durch Bleichung und Rückentwicklung (Phot. Rundsch. **53**. 214). — J. A. Detonie empfahl zur Entfernung des Gelbschleiers Mischungen von Ferrosulfat mit Alaun, die mit Schwefelsäure oder Citronensäure angesäuert sind (Phot. Rundsch. **52**. 122). — Auch citronensaure Sulfitlösungen mit Alaunzusatz sollen sich für diesen Zweck eignen, während citronensaure Eisenchloridlösung gleichzeitig eine Abschwächung des ganzen Bildes bewirkte (Phot. Rundsch. **52**. 201).

2. Photochemie der Entwicklersubstanzen.

Das 4-Oxyphenylmethylglycin (vgl. D.R.P. 279756 der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin), kurz Methylglycin genannt, wurde durch die Versuche E. Valentas dahin charakterisiert, daß es in bezug auf Entwicklungsgeschwindigkeit und -vermögen etwa zwischen Glycin und Metol steht. Das Verhalten dieses neuen Präparates gegen Temperatureinflüsse ist ungefähr das gleiche wie bei Glycin, doch macht sich der verzögernde Einfluß des Bromkaliums bei letzterem stärker bemerkbar wie bei Methylglycin. Der Entwickler eignet sich auch für Kollodiumplatten (Phot. Corr. **52**. 90; Phot. Ind. **1915**. 269; Phot. Rundsch. **52**. 103; Phot. Chron. **1915**. 182). — Die von J. Desalmes (vgl. Bull. de la Soc. franç. de Photogr. **III**. Ser. **III**. Bd. 94) beschriebene p-Amido-p-oxydiphenylamino-sulfosäure und von der Soc. anonyme des matières colorantes in Paris als Sulfinol in den Han-

del gebrachte Entwicklersubstanz wurde von E. Valenta neu untersucht und Vorschriften für normale und weiche Entwicklung gegeben. Ohne besondere Vorzüge vor den bekannten und bewährten Entwicklern zu zeigen, sind die konzentrierten Sulfinollösungen stark gefärbt. Außerdem sind zur Herstellung normaler Lösungen relativ große Mengen der Sulfosäure erforderlich (Phot. Corr. **52**. 26). — Während die Monoalkyläther des Hydrochinons und des Brenzkatechins keine Entwickler sind, wurde die entwickelnde Kraft des 1,4-Dioxynaphthalins von den Farbwerken Meister Lucius und Brüning in Höchst festgestellt (D.R.P. 57^{b}. 283149; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 256; Phot. Ind. **1915**. 294). — Hierüber und auch über das Oxyisokarbostyril, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-NH \\ C = CH \\ | \\ OH \end{matrix}\right.$, derselben Firma vgl. unter „Farbige Entwicklung".

3. Physikalische Entwicklung.

Nach den Versuchen R. E. Liesegangs erfolgt bei der physikalischen Entwicklung die Wanderung des Silbers zu den Keimen nicht in kolloidalem Zustande, sondern, wie Ostwald annahm, im Zustande einer echten Lösung. Die Konzentration dieser übersättigten Lösung braucht deshalb keine geringe zu sein, da es sich z. B. bei der Bildung kolloider Kieselsäure gezeigt hat, daß der spätere kolloide Körper in statu nascendi echt gelöst sein kann (Phot. Rundsch. **52**. 107). — Belichtete Jodsilberplatten (Daguerreotypien) lassen sich nach A. Kalähne und W. Federlin auch mit Cadmiumdämpfen entwickeln (Ber. d. Deutsch. physik. Ges. **16**. 931; Kolloid-Zeitschr. **19**. 315; Phot. Ind. **1915**. 250). — Der von J. M. Eder für die Verarbeitung nasser Kollodiumplatten angegebene Metolsilberverstärker wurde von Lüppo-Cramer auf seine Brauchbarkeit für Bromsilbergelatine geprüft und umgearbeitet. Die angegebene Lösung ist für die physikalische Entwicklung kornloser Bromsilberschichten besonders geeignet (Phot. Ind. **1915**. 660). — Die blaue Farbe der mit Metolsilber physikalisch hervorgerufenen Diapositive ist nach Lüppo-Cramer auf die blaugefärbten, in saurer Lösung entstehenden Oxydationsprodukte des Metols zurückzuführen und deshalb wenig haltbar (Phot. Ind. **1915**. 473). — Den von den Gebr. Lumière empfohlenen physikalischen Entwickler mit Quecksilbersalzen hat H. Leffmann in neueren Arbeiten wieder aufgenommen und empfiehlt an Stelle des Quecksilberbromids das -chlorid. Zu dieser Methode wird weiter angegeben, daß stärkere Fixiernatronlösungen als $2^0/_0$ige das latente Bild angreifen und eine übermäßig lange Belichtungsdauer voraussetzen (Phot. Ind. **1915**. 769). — Vorschriften für die physikalische Entwicklung von Auskopierpapieren, Diapositiven und Platten finden sich Phot. Chron. **1916**. 353.

4. Farbige Entwicklung.

R. E. Liesegang studierte die Polychromie des Silbers durch vergleichende Versuche zwischen der farbigen Entwicklung des Chlorsilbers

und der Reduktion von Silbernitratgelatine. In beiden Fällen ist die Teilchengröße des Silbers maßgehend. Im letzteren Falle handelt es sich um eine ausgesprochene physikalische Reaktion eines Silbersols, in dem Silbermolekülkomplexe agglutinieren, während im ersteren Falle das zur Vergrößerung der Teilchen beitragende Silber erst gelöst werden muß (Zeitschr. wiss. Photogr. **14**. 343; Kolloid-Zeitschr. **17**. 29). — Durch Behandeln der mittels der Monoalkyläther des 1,4-Dioxynaphthalins entstandenen schwarzen Bilder mit Oxydationsmitteln in Form photographischer Abschwächer werden blaue Töne erhalten (Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M., D.R.P. 57[b]. 284423; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 389). — Wie Indoxyl und Thioindoxyl, so gehört nach den Versuchen B. Homolkas auch das 4-Oxyisokarbostyril jener besonderen Entwicklerklasse an, die aus einem Gemenge von metallischem Silber und indigoidem Farbstoff bestehende Bilder liefert (Eders Jahrb. **28**. 22). — Die Bilder zeigen, mit Natriumthiosulfat fixiert, Sepiafarbe. Durch Behandeln mit photographischem Abschwächer geht der Ton in Rötel über (Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M., D.R.P. 57[b]. 283085: Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 256; Phot. Rundsch. **1915**. 134; Wien. Mitt. **1915**. 407; Phot. Ind. **1915**. 308). — Nach dem franz. Pat. 454792 der Neuen Photographischen Gesellschaft, Berlin-Steglitz, werden verschiedenartige Tonungen dadurch erhalten, daß die Schichten photographischer Silberbilder in leicht reduzierbare Silberverbindungen umgewandelt und mit einem Entwickler behandelt werden, dessen Oxydationsprodukt gefärbt ist und während seiner Bildung am Silber fixiert wird (Phot. Ind. **1913**. 1609; Eders Jahrb. **28**. 348). — Nach J. Milbauer hat die Temperatur des Hydrochinonentwicklers auf den Farbton einer Kopie auf Chlorbromsilbergelatine einen großen Einfluß. Steigerung der Temperatur veranlaßt die Bildung brauner, Verminderung die Bildung grüner Töne. Rein gelbe Bilder entstehen bei niedriger Temperatur und großer Verdünnung. Die Entwicklungsdauer ist den Änderungen der Temperatur entsprechend anzupassen. Die angegebenen Tabellen veranschaulichen die Resultate im einzelnen (Phot. Rundsch. **52**. 137). — Entwicklervorschriften für farbige Entwicklung von Gaslichtpapieren wurden in Phot. Journ. of Amerika gegeben. Hierbei ist bei konstanter Zusammensetzung des Entwicklers die Belichtungszeit die einzig Veränderliche (Phot. Ind. **1915**. 615). — Ein Hydrochinon-Ätznatron-Ammoniumkarbonatentwickler für braune bis rote Töne wurde Phot. Wochenbl. **41**. 12 angegeben, ferner ein bromkalihaltiger Amidolentwickler für blauschwarze Töne in Camera Craft **1914**. 511; Phot. Wochenbl. **41**. 93; Wien. Mitt. **21**. 32. — Sepiatonungen auf Bromsilberpapier durch Wiederentwicklung nach vorhergegangener Bleichung beschrieb W. Piper (Brit. Journ. of Photogr. **1916**. 357; Phot. Ind. **1916**. 533).

(Fortsetzung folgt.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

XVII. Band. Ausgegeben im April 1918 **Heft 9 u. 10.**



ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie
Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

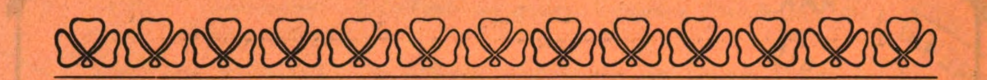


1918

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstrafse 16



Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.—.
Porto für die direkte Zusendung im Inlande Mark 1.20, nach dem Auslande Mark 2.40.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

Wilhelm Vahle, Das Bogenspektrum des Zirkons. Gemessen nach internationalen Normalen.

Philipp Klein, Messungen im kurzwelligen Teil des Cerbogenspektrums. Nach internationalen Normalen.

Hugo Krause, Abschwächung photographischer Platten mit Ferriammoniumsulfat.

Fritz Schanz: Die photochemischen Vorgänge in der Photographie.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Bergstraße 5.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVII. Band. 1918. Heft 9 u. 10.

Optische Untersuchungen über die Konstitution der Nitrate.

Von

Konr. Schaefer.

(Experimentell bearbeitet mit Abdul Hafiz.)

Mit 15 Tafeln.

I. Einleitung.

Eine frühere Untersuchung über die Absorptionsspektren der Nitrate[1]) war veranlaßt worden durch Arbeiten von W. N. Hartley[2]), welcher die Spektren der Nitrate von Lithium, Natrium, Kalium, Silber, Kupfer, Wismut u. a. gemessen und aus Abweichungen der Absorptionskurven den Schluß gezogen hat, daß die Ionen nicht unabhängig voneinander sind, sondern daß zwischen ihnen ein „Spannungszustand" besteht, durch welchen die Bewegungen des einen Teils von denen des anderen beeinflußt werden. Erst durch Zuführung äußerer Energie, wie Licht oder Elektrizität, könne leicht eine Trennung bewirkt werden. Als Ursache für die Verschiebung des ultravioletten Absorptionsbandes der NO_3-Gruppe nimmt Hartley die Belastung durch die Atommasse des Metalls an.

Bei einer experimentellen Nachprüfung konnten die Angaben Hartleys nur teilweise bestätigt werden. So wurde bei den Nitraten der Alkalimetalle, ferner des Bariums und Strontiums völlige optische Identität festgestellt, und da auch die verdünnte Salpetersäure (unterhalb 1 n) dasselbe Spektrum hatte, so war hierdurch der Beweis erbracht, daß schon recht beträchtliche „Belastungsunterschiede" wirkungslos sind.

Dagegen zeigten z. B. Silbernitrat und Tallonitrat eine Verschiebung nach längeren Wellen. Die Vermutung, daß diese Abweichung wenigstens teilweise auf einer Eigenabsorption des Metalls beruhen könnte, welche sich über die Nitratabsorption lagert und so eine Bandverschiebung vortäuscht, ließ sich durch Differenzversuche bestätigen, bei welchen die Spektren folgender hintereinander geschalteter Paare von Lösungen verglichen wurden:

I. $AgNO_3 | KClO_3$. II. $AgClO_3 | KNO_3$. III. $KClO_3 | KNO_3$. IV. KNO_3 | Wasser.

Die Salze wurden bei gleichen Konzentrationen (z. B. 0,05 *n*) in einem Doppelrohr untersucht, welches die Abgrenzung gleicher Schichtdicken aus beiden Lösungen gestattete.

Die Gleichheit der Spektren III und IV ergab die völlige Durchlässigkeit des Kaliumchlorats. Aus den Differenzen der Absorptionskurven für II und III ließ sich der Einfluß der Eigenabsorption des Silbers erkennen. Die annähernde Übereinstimmung von I und II zeigte, daß bei höheren Verdünnungen nur die Überlagerung der Silberabsorption über das Nitratband eine scheinbare Verschiebung der Silbernitratkurve im

Vergleich zur Alkalinitratkurve verursacht. Entsprechende Messungen von Thallonitrat führten in gleicher Weise zu einer Differenzierung der Metall- und Nitratabsorption und widerlegten ebenfalls die Hartleysche Hypothese, welche u. a. auch die irrige Voraussetzung enthält, daß die Ultraviolettabsorption der Nitrate nur von der durch das Metall belasteten NO_3-Gruppe herrührt. Als völlig unzulässig erwies sich ferner der Vergleich mit dem Spektrum des Wismutnitrats, denn eine Untersuchung der Wismutsalze durch den Verf. in Gemeinschaft mit Fr. Hein[3]) hat gezeigt, daß auch Wismutsalze von farblosen Säuren, z. B. Wismutchlorid, sehr stark absorbieren können.

Der Ostwaldsche Nachweis[4]) von der optischen Unabhängigkeit der Ionen konnte sich natürlich nur auf verdünnte Lösungen beziehen. Bei höheren Konzentrationen war mit neuen optischen Effekten zu rechnen, da es von vornherein wahrscheinlich schien, daß in undissoziierten Molekeln die direkte Bindung zwischen Metall und Säurerest die Lichtabsorption beider Komponenten beeinflussen kann.

Immerhin zeigte die auffällige, ja unerwartete optische Konstanz der Alkalinitrate auch bei den höchsten Konzentrationen und in Wasser-Alkoholgemischen, daß dieser Einfluß der Metallbindung optisch wirkungslos bleiben kann, da in diesem Falle offenbar Ionen und undissoziierte Molekeln gleiche Spektren haben.

Inzwischen sind zahlreiche weitere Fälle bekannt geworden, in denen das Spektrum fast unabhängig von der Konzentration der Lösung ist; besonders dann, wenn das abdissoziierende farbige Ion schon in der undissoziierten Molekel als koordinativ gesättigter Komplex (nach A. Werner) vorliegt, hat nach den Messungen von A. Hantzsch[5]) die elektrolytische Dissoziation keinen optischen Einfluß.

Nach dieser neuen Erkenntnis war es nicht mehr angängig, diejenigen Fälle, in denen sich die Spektren von Elektrolyten mit der Verdünnung ändern, durch den Dissoziationsvorgang als solchen zu erklären. Auch zeigte ein Vergleich, daß keine exakte Proportionalität zwischen beiden Vorgängen besteht; vielmehr tritt häufig mit der Verdünnung die optische Konstanz schon dann ein, wenn noch ein erheblicher Anteil des Elektrolyten undissoziiert ist.

Hiernach besteht zwischen optischer Verschiebung und elektrolytischer Dissoziation nur ein indirekter Zusammenhang, und es ist wahrscheinlich, daß der optische Effekt auf chemisch-konstitutive Vorgänge im undissoziierten Anteil des Elektrolyten zurückzuführen ist, durch welche die Dissoziation erst vorbereitet wird.[6]) Der schließlich stattfindende Zerfall in Ionen ist dann als letztes Glied dieser konstitutiven Vorgänge optisch von untergeordneter Bedeutung.

Eine Vorstellung von diesen, die Dissoziation vorbereitenden Reaktionen ermöglicht die Wernersche Auffassung[7]), nach der nur dann ein Ionenzerfall stattfinden kann, wenn eine Bindung in der zweiten Sphäre des Zentralatoms vorliegt. Die vorbereitenden Reaktionen bewirken also eine Verdrängung des betreffenden Atoms (bzw. der Atomgruppe) aus der ersten in die zweite Sphäre. Bei der Auflösung und Verdünnung erfolgt diese Verdrängung durch Molekel des Lösungsmittels,

welche ihrerseits in der ersten Sphäre an das Zentralatom gebunden werden, und so kommen für den optischen Effekt in wässerigen Lösungen vorwiegend zwei Momente in Betracht: 1. die Wasseraddition, 2. die Schwächung der direkten Bindung zwischen Metall und Säurerest und Überführung in die indirekte Bindung in der zweiten Sphäre. Ob und in welchem Grade diese Vorgänge optisch bedeutungsvoll sind, hängt nicht nur von der Stärke der hier wirksamen Affinitätskräfte ab, sondern auch von ihrer spezifischen Beeinflussung des lichtabsorbierenden Schwingungsmechanismus.

II. Die Konstitution der Nitrate.

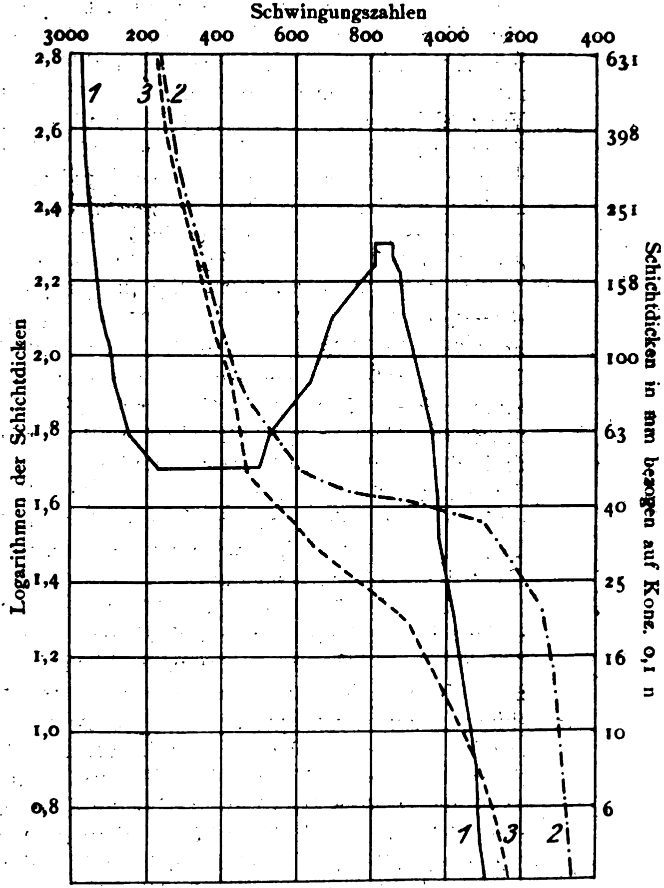
Die optischen Untersuchungen des Verf. über die Alkalinitrate[8]), die verdünnte, konzentrierte und dampfförmige Salpetersäure[9]), ferner die Alkylnitrate[6]) haben zu dem Ergebnis geführt, daß hauptsächlich zwei Formen der NO_3-Gruppe zu unterscheiden sind (Tafel 1):

1. Eine selektiv absorbierende Form (S-Form) in den Alkalinitraten und den meisten Metallnitraten, ferner in der verdünnten Salpetersäure (unterhalb 1 n) und daher auch in den Nitrationen.

2. Eine endabsorbierende Form (E-Form) in den Alkylnitraten und der annähernd absoluten (98,6 %) Salpetersäure.

Die S-Form ist bei den Alkalinitraten nicht an den Lösungszustand gebunden; sie konnte auch an dünnen keilförmigen Schliffen des Kaliumnitrats, ferner, wie noch gezeigt wird, an geschmolzenem Kaliumnitrat nachgewiesen werden.

Die E-Form ist in den Alkylnitraten festgelegt. In der Salpeter-



1 ——— 0,1 n Salpetersäure identisch mit Kaliumnitrat (S-Form)
2 —·—· 23,7 n (98,6 %) Salpetersäure bezogen auf Konz. 0,1 n } E-Form
3 — — — Äthylnitrat (homogen und in Lösung)

Tafel 1.

säure sind vorwiegend Gleichgewichte beider Formen anzunehmen, deren Lage durch den Hydratationszustand bedingt ist. In nichtwässerigen Medien, z. B. Äther, ist das Gleichgewicht erheblich zugunsten der E-Form verschoben. In gleicher Weise wirkt ein Zusatz von Schwefelsäure[10]), welcher die aktive Masse des Wassers vermindert.

Im Anschluß an eine spätere optische Untersuchung der Carboxylgruppe, bei welcher ebenfalls zwei Formen gefunden wurden, hat A. Hantzsch[11]) den Nitraten mit ionogener Bindung, in denen also die NO_3-Gruppe die S-Form hat, die Formel $\left[\begin{matrix}O\\ONO\end{matrix}\right]R$ oder vereinfacht: $\left.\begin{matrix}O\\NO\\O\end{matrix}\right\}R$ gegeben, dagegen für die organischen Nitrate und die konzentrierte Salpetersäure die alte Konstitutionsformel O_2NOR beibehalten.

Diese Formeln stellen einen einfachen Ausdruck für die konstitutiven Verschiedenheiten der NO_3-Gruppe dar, welche ich früher im Sinne der von I. Stark[12]) entwickelten Elektronenauffassung der chemischen Affinität auf eine Änderung des Lockerungskoeffizienten der gelockerten Valenzelektronen der NO_3-Gruppe zurückgeführt habe. Es möge auch daran erinnert werden, daß schon Brühl[13]) auf Grund seiner refraktometrischen Messungen die alte Strukturformel der Salpetersäure für unzulänglich erklärt und einen Ausweg in der Aufstellung von dynamischen Formeln gesucht hat, welche ein Kreisen des Wasserstoffatoms um die drei Sauerstoffatome zum Ausdruck bringen sollen.

Auch H. Kauffmann[14]) hat die Ansicht vertreten, daß in der Salpetersäure der Wasserstoff seine Valenz gegen alle drei Sauerstoffatome betätige und sieht den Grund für diese „Valenzzersplitterung" in dem Umstand, daß zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff zwei Doppelbindungen mit verfügbaren Valenzresten bestehen. Dagegen lehnt Kauffmann die Annahme von zwei „Strukturformen" der NO_3-Gruppe ab[15]) und nimmt vielmehr Zustandsformen dieser Gruppe an, welche durch den Grad der Zersplitterung der Wasserstoff- bzw. Metallvalenz bedingt sind, die sich bei der reinen E-Form fast ausschließlich gegenüber einem Sauerstoffatom betätigt, während sie bei der reinen S-Form den höchsten Grad der Zersplitterung darstellt.

Die Gegensätzlichkeit dieser Anschauungen über die NO_3-Gruppe scheint mir in erster Linie in folgenden Punkten zu bestehen:

Nach A. Hantzsch kommen der Salpetersäure und den Nitraten zwei Konstitutionsformen zu, die auf verschiedene Atomanordnung und -bindung zurückzuführen sind. Die Umwandlung in beide Formen, welche durch charakteristische Spektren ausgezeichnet sind, erfolgt diskontinuierlich, und die vom Verf. für die Salpetersäure in mittleren Konzentrationen nachgewiesene Schar von Absorptionskurven ist auf Gleichgewichtsverschiebungen zwischen diesen Formen zurückzuführen. Die Konfiguration ist das ausschließlich Entscheidende und das optische Verhalten der NO_3-Gruppe ist als Isomerieproblem zu behandeln.

H. Kauffmann hingegen stellt das Affinitätsproblem in den Vordergrund des Interesses. Demnach sind die Valenzverteilung[16]) innerlb der NO_3-Gruppe sowie die Valenzbetätigung und Valenzzersplitte-



rung des Metalls bzw. des Wasserstoffs bedingend für die optischen und chemischen Eigenschaften. E- und S-Form stellen extreme „Zustände" derselben Gruppe dar; der Übergang erfolgt kontinuierlich und die NO_3-Gruppe kann innerhalb dieser Grenzen unendlich viele Zustände annehmen.

Vielleicht sind die hier dargestellten Betrachtungsweisen tatsächlich weniger gegensätzlich, als es den Anschein hat, denn zweifellos bestehen enge genetische Beziehungen zwischen dem Konfigurations- und dem Affinitätsproblem; dagegen berührt die kausale Begründung dieser Standpunkte die umstrittene Frage nach der Definition des chemischen Individuums.

Vertritt man die besonders von I. Stark entwickelte Anschauung, daß die Bindung der Atome durch „Valenzelektronen" bewirkt wird, und nimmt man an, daß bei der Lichtabsorption die Schwingungen dieser Elektronen eine Rolle spielen, so muß eine enge Beziehung zwischen dem Absorptionsspektrum und den wirkenden Affinitätskräften bestehen, und die spektralen Verschiebungen weisen dann auf Änderungen dieser Affinitätskräfte hin. In diesem Sinne dürfte es vielleicht möglich werden, den „Zustand" einer Molekel durch den Lockerungskoeffizienten der Valenzelektronen auszudrücken und zu messen.

Für eine formale Darstellung dieser Verhältnisse — etwa durch Kraftliniensysteme — fehlt leider noch die erforderliche Kenntnis von der Stärke der wirkenden Affinitätskräfte, und deshalb erscheint es vorläufig noch angezeigt, die Mannigfaltigkeit der Zustände tunlichst auf einfache Flächen- und Raumbilder, also auf Konstitutionsformeln zurückzuführen, obwohl deren Ausdrucksvermögen so begrenzt ist.

Andererseits darf nicht verkannt werden, daß einer konsequenten Durchführung des Standpunktes, alle optischen Veränderlichkeiten durch Konstitutionsformeln zu decken, ebenfalls gewisse Schwierigkeiten im Wege stehen. So müssen z. B. sämtliche Absorptionskurven, welche durch Verschiebung eines Gleichgewichts zwischen den Stoffen *A* und *B* entstanden sein sollen, aus den beiden Spektren dieser Stoffe konstruktiv und experimentell abgeleitet werden können. Wenn dies nicht gelingt, ist die Annahme wenigstens eines dritten Stoffes *C* erforderlich[85]), der dann eine neue Formulierung verlangt. In anderen Fällen hat der optische Befund die Aufstellung von Nebenvalenzformeln nötig gemacht, wodurch wieder eine ähnliche Mannigfaltigkeit von Formeln möglich geworden ist, wie bei den Zustandsformeln; denn sobald Bindungen unter Aufgabe eindeutiger Valenzwerte angenommen werden, entstehen Formelbilder, welche implicite das Affinitätsproblem berühren.

Der Versuch, die Absorptionsspektren der anorganischen und organischen Nitrate sowie der Salpetersäure auf die beiden Konstitutionsformen O_2NOR (E-Form) und $NO\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}R$ zurückzuführen, gelingt am besten bei den anorganischen Nitraten mit elektropositiven Metallen sowie der verdünnten Salpetersäure (unterhalb 1 n), welche eine identische Absorption geben, also sämtlich die Konstitution $NO\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}R$ haben, ferner den

organischen Nitraten, die auch in verschiedenen Lösungsmitteln sehr ähnliche Endabsorption aufweisen und mit O_2NOR formuliert werden können.

Die konzentrierte Salpetersäure hat ebenfalls eine den Estern ähnliche Endabsorption, aber die Kurven fallen nicht zusammen, und zwar ist die Salpetersäure im äußersten Ultraviolett durchlässiger (vgl. Tafel 1). Für diese Abweichung kann auch kaum die Erklärung gegeben werden, daß es nicht möglich ist, eine flüssige absolute Säure herzustellen (es ist nur eine 98,6 %ige Säure existenzfähig), da die Tendenz der Kurvenverschiebungen bei hohen Konzentrationen nicht im Sinne dieser Esterkurve liegt.[17]) Man ist vielmehr genötigt, auch der NO_3-Gruppe in der E-Form noch eine gewisse optische Veränderlichkeit zuzuerkennen, die, wenn auch in geringerem Grade, abhängig ist von der chemischen Natur des Wasserstoffs und der Gruppen CH_3, C_2H_5 usw.

Ferner ist es weder durch Konstruktion noch durch Messungen an zwei hintereinandergeschalteten Lösungen möglich, die Kurven der mittleren Konzentrationen der Salpetersäure exakt aus den E- und S-Kurven zu erhalten.[18]) Vergleicht man z. B. die Kurve, welche aus je 50 % E- und S-Form besteht, mit der nächstliegenden Salpetersäurekurve, so findet man Abweichungen, welche die wahrscheinlichen methodischen und experimentellen Fehler überschreiten. Diese Differenz besteht, ob man die Kurve für die 98,6 %ige Salpetersäure oder aber die Esterkurve den Bestimmungen zu Grunde legt. Man muß also in den Salpetersäuren von mittleren Konzentrationen in einem allerdings geringeren Grade noch ein drittes optisch wirksames Moment, also eine dritte absorbierende Stoffgattung in Betracht ziehen.[36])

Bei den Nitraten mit Metallen geringer Elektroaffinität, z. B. bei Kupfer-, Silber-, Thallo- und Mercuronitrat, findet man, daß mit höheren Konzentrationen ein neuer Absorptionstypus entsteht, der nicht mehr unmittelbar auf die E- oder S-Form bezogen werden kann. Ein neuer bathochromer Effekt macht sich durch starke Verschiebung der Absorptionsgrenzen nach längeren Wellen sowie durch Abschwächung des Bandes geltend. Vielleicht spielt hier — wenigstens beim Silber- und Mercuronitrat — neben der spezifischen Sauerstoffbindung dieser Metalle noch ihre ausgeprägte Atomaffinität zum Stickstoff eine wichtige Rolle.

III. Die Absorptionsspektren der Nitrate.

Eine Untersuchung sämtlicher Nitrate in möglichst weitem Konzentrationsbereich führte zu folgenden Ergebnissen:

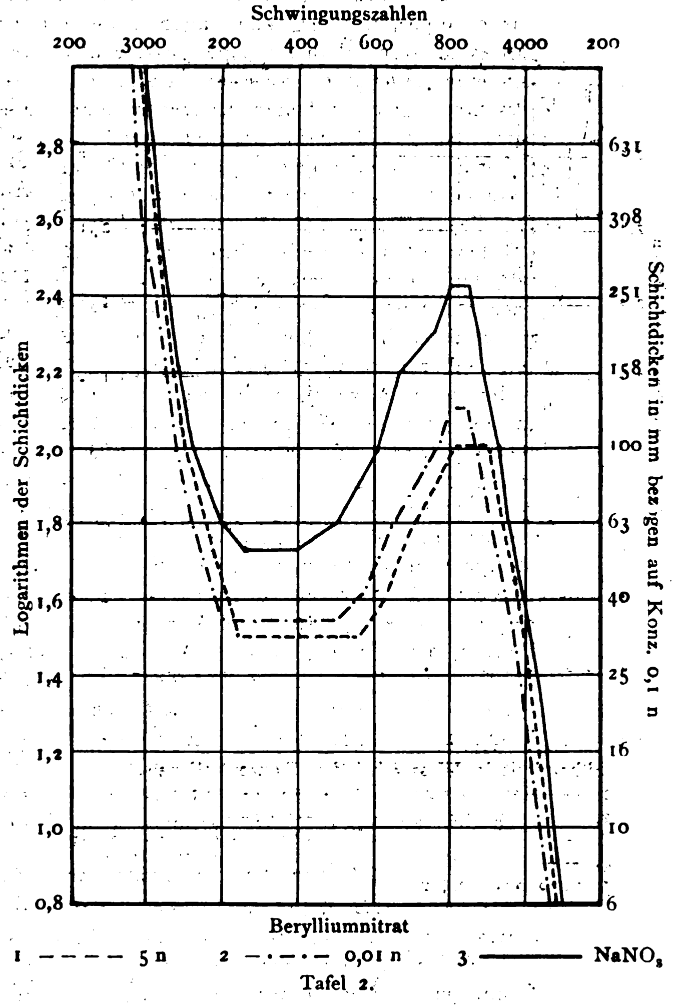
In den Alkalinitraten liegt die S-Form ausschließlich vor. Das Atomgewicht des Metalls, dem Hartley eine so große Bedeutung zuschrieb, erwies sich hier als gänzlich unwesentlich, denn es wurde für wässerige Lösungen der Nitrate von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium auch bei den höchsten Konzentrationen völlige Identität der Spektren festgestellt.

Den Nitraten von Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium kommt ebenfalls der ausgesprochene S-Typus zu. Immerhin gilt hier das Beersche Gesetz nicht mehr exakt. Die stärksten Ab-

weichungen zeigt das Berylliumnitrat, bei welchem das Band überdies tiefer liegt (Tafel 2); die starke Hydrolyse dieses Salzes kompliziert außerdem die Erscheinungen. Die Abweichungen vom Beerschen Gesetz kommen in der Weise zum Ausdruck, daß die konzentrierteren Lösungen etwas durchlässiger werden. Die Kurven des Magnesiumnitrats werden in dem gleichen Sinne, aber in geringerem Maße verschoben; auch in alkoholischen Lösungen sind die Abweichungen gering, obwohl hier schon eine schwache Verschiebung nach der E-Form unverkennbar ist. Die wässerigen Lösungen des Calciumnitrats sind fast konstant. Dagegen ist das Absorptionsband von sorgfältig entwässertem Calciumnitrat in absolutem Alkohol nicht unwesentlich nach Ultraviolett verschoben, so daß hier schon ein meßbares Gleichgewicht zwischen

$$O_2NO\frac{Ca}{2} \text{ und } \left[\begin{matrix}O\\ONO\end{matrix}\right]\frac{Ca}{2}$$

vorzuliegen scheint. Strontiumnitrat und Bariumnitrat absorbieren wie die Alkalinitrate; allerdings ist ihre begrenzte Löslichkeit in Betracht zu ziehen.

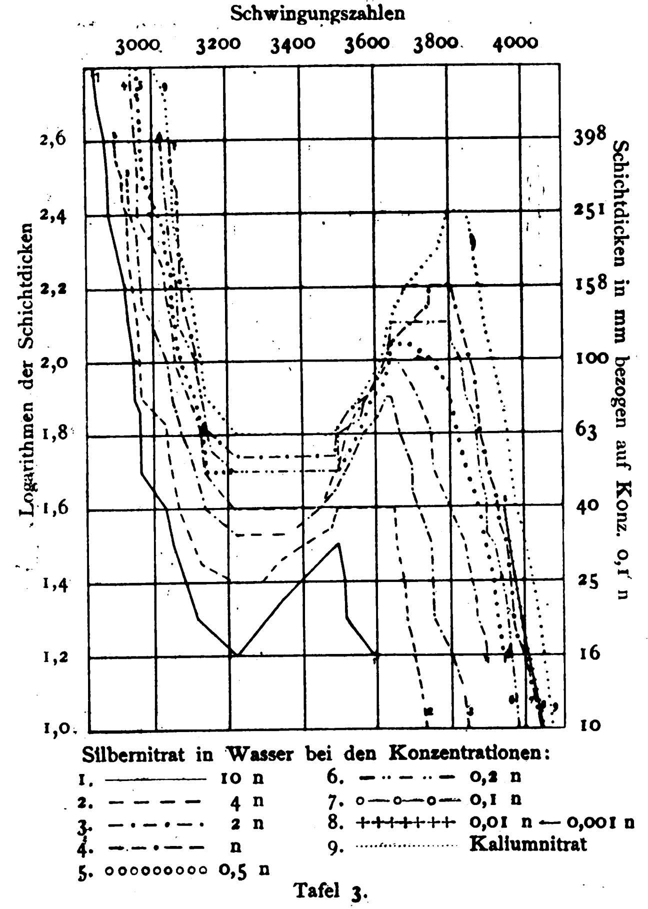


Tafel 2.

Für die Lösungen von Zinknitrat und Cadmiumnitrat gilt das Beersche Gesetz bis zu hohen Konzentrationen. In 5 *n* Cadmiumnitratlösungen konnten kleine Abweichungen festgestellt werden, welche wahrscheinlich nicht durch eine Eigenabsorption des Metalls bedingt sind. Es wurden nämlich zum Vergleich konzentrierte Lösungen von Cadmiumsulfat (5)n, Cadmiumchlorat (8 n) und Cadmiumchlorid (8 n) untersucht und bei einer Schichtdicke von 150 mm bis zur Schwingungszahl 4010 durchlässig gefunden.

In verdünnten Lösungen von Silbernitrat (Tafel 3) ist die S-Form der Nitrationen nachweisbar. Eine geringe Verschiebung wird durch die

übergelagerte allgemeine Absorption des Silberions vorgetäuscht, dagegen findet mit steigender Konzentration eine starke Verschiebung des Absorptionsgebietes nach längeren Wellen und eine Verstärkung der Absorption statt. Diese Unterschiede stehen vielleicht noch im Zusammenhang mit einer Ag-N-Affinität, deren Wirkung sowohl die Absorption der NO_3-Gruppe wie des Silbers verstärken kann.



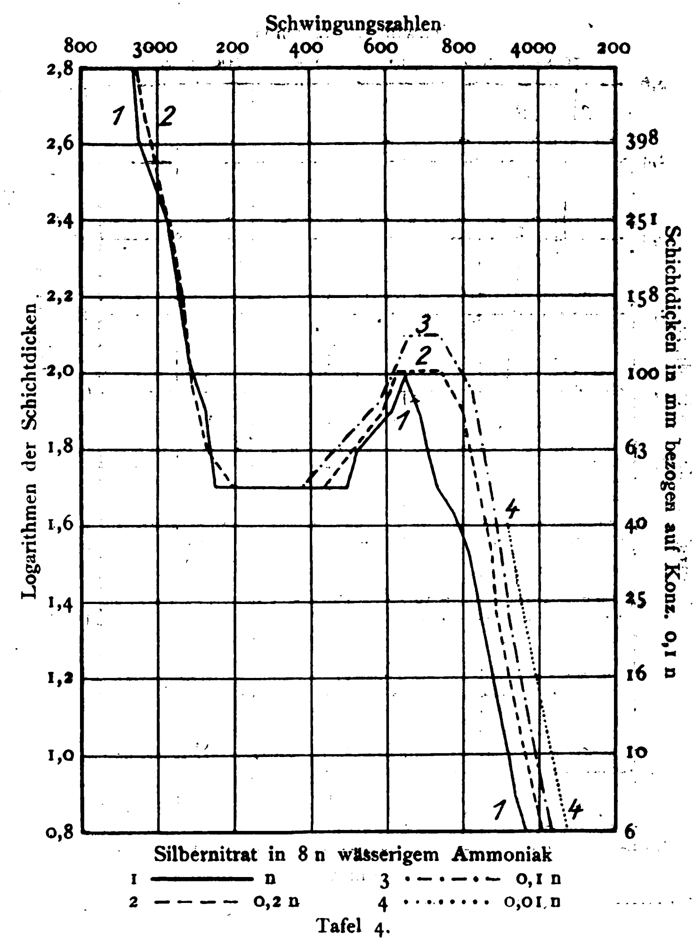
Tafel 3.

Um eine Vorstellung von den Veränderungen zu gewinnen, welche die Silberabsorption in Salzen erfahren kann, wurden verschiedene Silbersalze mit durchlässigen Anionen untersucht. Das Ergebnis dieser Messungen läßt sich kurz dahin zusammenfassen, daß alle Silbersalze ultraviolette Endabsorption haben, die bei den normalen Salzen (Sulfat und Chlorat) in einer 0,1 *n*-Lösung bei einer Schichtdicke von 100 mm etwa mit der Schwingungszahl 4000 beginnt. Das Acetat und Fluorid absorbieren stärker, doch überschreitet die Absorption einer 4 n-Silberfluoridlösung nicht die Schwingungszahl 3600. Auch die Komplexbildung des Silbers mit durchlässigen Gruppen wirkt bathochrom; so absorbieren die Komplexe $[Ag(NH_3)_x]$ und $[Ag(CN)_x]$ ziemlich stark, aber alle diese Absorptionseffekte sind in dem für das Silbernitrat besonders charakteristischen Spektralgebiet sehr schwach und können im wesentlichen nur eine Verschiebung des Endastes der Kurve bewirken. Daher ist zu schließen, daß bei den starken spektralen Verschiebungen konzentrierter Silbernitratlösungen die NO_3-Gruppe in erster Linie beteiligt ist und demgemäß eine konstitutive Änderung erfahren haben muß.

Es war nun von Interesse zu beobachten, welches Spektrum entsteht, wenn die Wirkung der Nebenvalenzen des Silbers auf die NO_3-Gruppe durch Absättigung mit Ammoniakmolekeln aufgehoben oder wenigstens abgeschwächt wird. Leider sind diesen Bestimmungen wegen der geringen Löslichkeit des Silbernitratammoniakats verhältnismäßig enge Grenzen

gesetzt, doch zeigt ein Vergleich der Kurven (Tafel 4), daß die Abweichungen vom Beerschen Gesetz weit geringer sind als beim Silbernitrat selbst. Natürlich darf dieser Vergleich nur auf das Band bezogen werden, da die Endabsorption für das Silberammoniakation stärker ist als für das Silberion.

Das Silbernitrat gehört zu den Salzen, welche leicht den Anschein erwecken, als ob bei ihnen der Dissoziationsvorgang unmittelbar optisch wirksam sei. Deshalb mögen die in ähnlichen Fällen in Betracht kommenden Reaktionen und deren Einfluß auf die Spektren an diesem Beispiel erörtert werden.



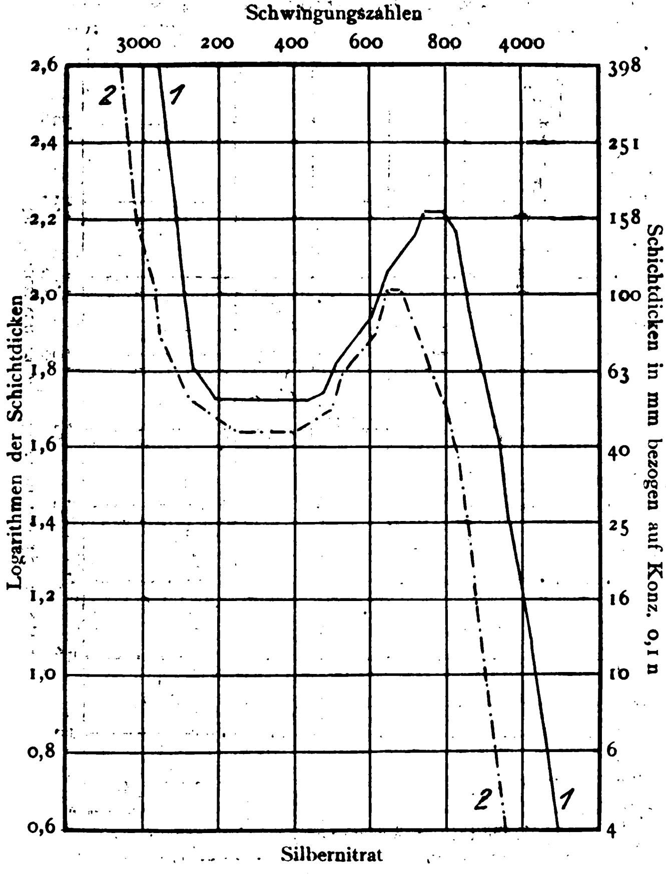
Tafel 4.

Nachdem durch die Auflösung der Molekelverband des festen Silbernitrats aufgehoben worden ist (1), wird durch weitere Anlagerung von Wasser (2) an das Silbernitrat und wahrscheinlich auch an die NO_3-Gruppe die Ag-O-(und möglicherweise auch die Ag-N)-Affinität soweit geschwächt (3), daß eine Verdrängung des Silbers in eine weitere Sphäre des N-Zentralatoms, d. h. in die ionogene Bindung, stattfindet (4); dann sind die Voraussetzungen für einen elektrolytischen Zerfall (5) gegeben.[37])

Dem Vorgang 1 scheint in dem hier betrachteten Spektralgebie keine besondere optische Bedeutung zuzukommen, wenigstens nicht für jenen charakteristischen Schwingungszustand der NO_3-Gruppe, welche die selektive Absorption hervorruft. Dies ist zwar für das Silbernitrat nicht experimentell nachgewiesen worden, kann aber doch indirekt aus der Ähnlichkeit der Spektren des festen und gelösten Kaliumnitrats geschlossen werden. Auch die in Lösung optisch so konstanten Salze mit koordinativ gesättigten Komplexen, z. B. $Na_2[PtCl_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, auch $CuSO_4 \cdot 5$ aq haben nach A. Hantzsch in festem Zustand dasselbe Absorptionsspektrum wie in Lösung, wenigstens im sichtbaren Gebiete.

Der Vorgang (2) kann optisch wirksam sein; seine Bedeutung hängt davon ab, wie er das Kraftfeld, in dem die lichtabsorbierenden Schwingungen stattfinden, beeinflußt.

Den Vorgängen (3) und damit (4) dürfte der größte Anteil an dem optischen Effekt zukommen, während die Dissoziation (5) ein Vorgang ist, welcher die bestehenden Komplexe nur noch unwesentlich konstitutiv ändert und daher optisch annähernd wirkungslos bleibt.



Tafel 5.

Formuliert man diese Vorgänge (ohne Bezeichnung des an- und eingelagerten Wassers), so sind drei Glieder von Bedeutung:

$$\text{(I)} \left[O_2\,NOAg\right] \rightleftharpoons$$

$$\text{(II)} \left[\begin{matrix}O\\ONO\end{matrix}\right]Ag \rightleftharpoons$$

$$\text{(III)} \left[\begin{matrix}O\\ONO\end{matrix}\right]' + Ag^{\cdot}$$

Die optische Verschiebung und der Dissoziationsgrad werden nun einen um so engeren Zusammenhang darstellen, je unbeständiger das Glied II gegenüber den dissoziierenden Einflüssen des Lösungsmittels ist, je kleiner also seine Konzentration in dem Gleichgewichtssystem ist. Erst dann, wenn dieser Grenzfall vorliegt, und wenn außerdem die unter (2) erwähnte Wasseranlagerung optisch unwirksam bleibt, kann eine strenge Proportionalität von spektraler Änderung und Dissoziationsgrad erwartet werden.

Ähnliche Gesichtspunkte kommen in Frage, wenn das Kation farbig und das Anion farblos ist bzw. wenn beide farbig sind.

Eine analoge optische Verschiebung, wie sie mit zunehmender Konzentration eintritt, wird auch durch Auflösung in Alkohol bewirkt (Tafel 5).

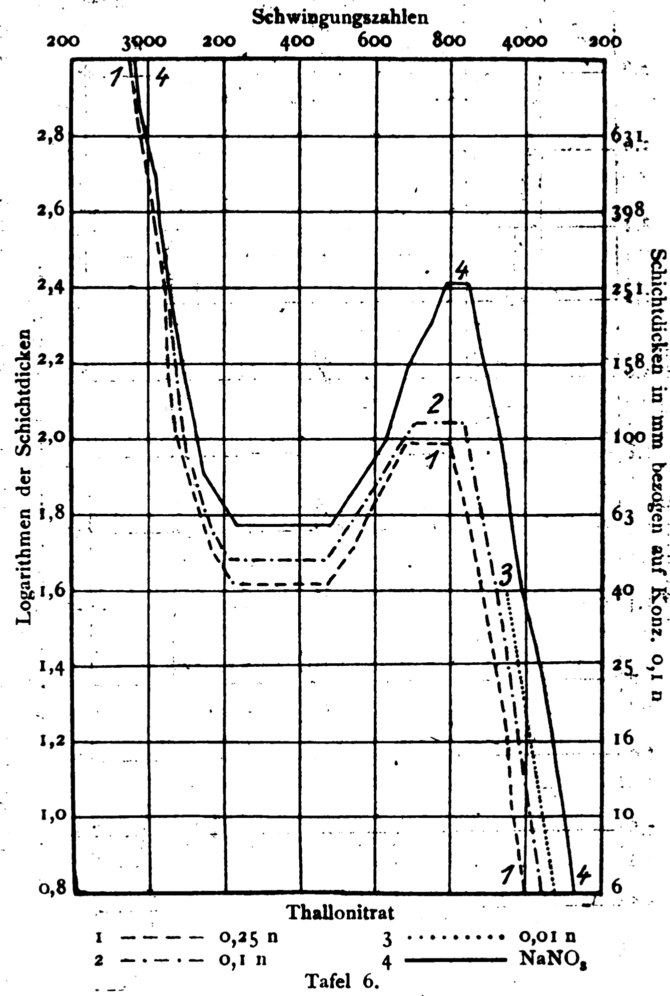
Die optischen Eigenschaften des Thallonitrats (Tafel 6) zeigen eine weitgehende Ähnlichkeit der Konstitution dieses Salzes mit dem Silbernitrat. Zwar konnte das Beersche Gesetz wegen der geringen Löslichkeit nur bis zur Konzentration 0,25 *n* geprüft werden, doch genügte da

untersuchte Intervall, um die stark bathochrome Wirkung des Thalliums auf die NO_3-Gruppe zu zeigen.

Daß **Kupfernitrat** dem Beerschen Gesetz nicht folgt, ist für das Ultraviolett von mir schon früher[19]) nachgewiesen worden, nachdem die Messungen von **Ewan**, **Magnanini** und **Müller** zu ähnlichen Ergebnissen für das sichtbare Spektrum geführt hatten. Beim Kupfernitrat liegen die Verhältnisse weniger durchsichtig als beim Silbernitrat, da in dem fraglichen Spektralgebiet schon das Kupfer selbst absorbiert; überdies ist von A. **Byk**[20]) gezeigt worden, daß die Ultraviolettabsorption verschiedener Kupfersalze mit farblosen Anionen bei unvollständiger Dissoziation erhebliche Unterschiede zeigt.

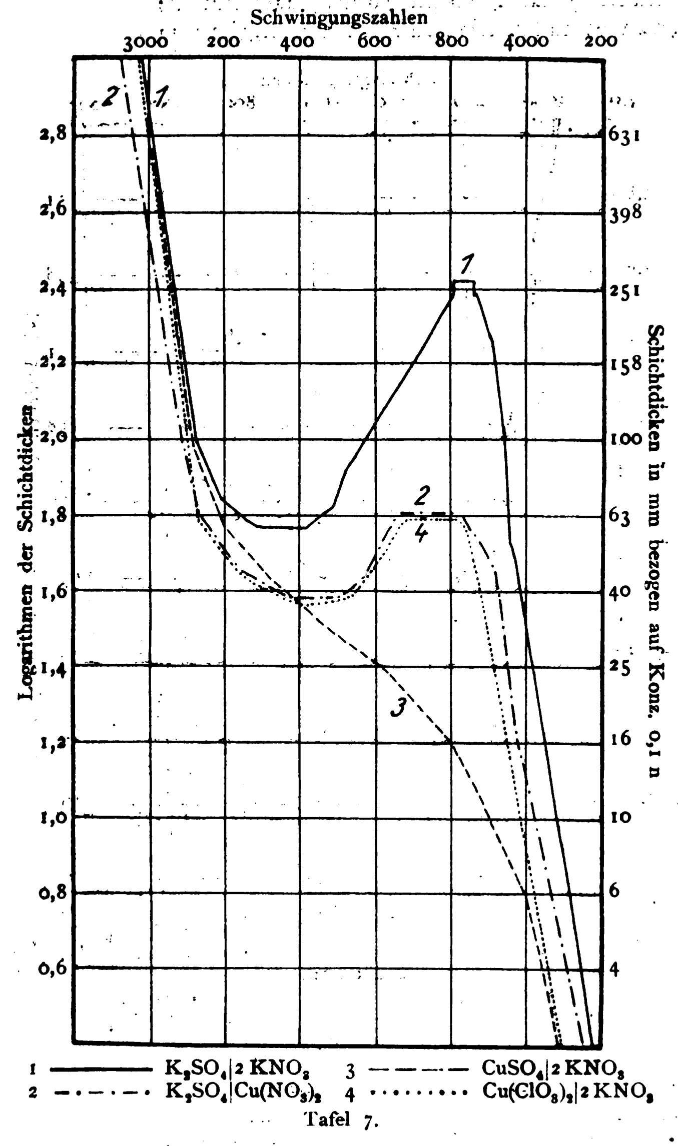
Um den optischen Einfluß des undissoziierten Anteils in Kupfernitratlösungen anschaulich zu machen, wurden einige vergleichende Messungen mit Hilfe der oben erwähnten Differenzmethode[21]) ausgeführt (Tafel 7).

Zuerst wurden die Paare $Cu(NO_3)_2 | K_2SO_4$ und $CuSO_4 | 2\,KNO_3$ verglichen, in der Annahme, daß Kupfersulfat, welches nach älteren Messungen (allerdings nur im sichtbaren Spektralbereich) bei allen Konzentrationen optisch konstant sein soll, nur die Absorption des Kupferions darstellen würde. Die Bestimmung bei der Konzentration 0,05 n zeigte jedoch, daß die Kombination $CuSO_4 | 2\,KNO_3$ oberhalb der Schwingungszahl 3200 stärker absorbiert als die Kombination $Cu(NO_3)_2 | K_2SO_4$. Demnach war es ausgeschlossen, daß eine 0,05 n Kupfersulfatlösung die Absorptionseigenschaften des Kupferions besitzt; es mußte vielmehr gefolgert werden, daß in dieser Lösung noch ein verhältnismäßig großer Betrag undissoziierter Molekel vorhanden ist, in denen die Kupferabsorption durch den Sulfatrest verstärkt wird.



Tafel 6.

Eine nachträgliche Prüfung des Beerschen Gesetzes für Kupfersulfat[38]) (Tafel 8) ergab in der Tat nicht unerhebliche Abweichungen im Ultraviolett in bemerkenswertem Gegensatz zu der anscheinend vollkommenen optischen Konstanz dieses Salzes im sichtbaren Spektrum. Erwähnt sei ferner, daß ein Zusatz von Schwefelsäure zu einer Kupfersulfatlösung einen bedeutenden bathochromen Effekt hervorruft. So wurde die Kurve des Kupfersulfats um etwa 200 Schwingungszahlen verschoben, wenn die Lösung in einer 10 n Schwefelsäure erfolgte (die Messung von n $CuSO_4$ erfolgte in übersättigter Lösung).



Tafel 7.

Daß der Sulfatrest in undissoziierten Molekeln eine deutliche bathochrome Wirkung auf die Metallabsorption ausüben kann, wurde auch vom Verf. in Gemeinschaft mit Fr. Hein[22]) für das Wismutsulfat nachgewiesen. Die größte Durchlässigkeit von allen Wismutsalzen zeigte das Wismutperchlorat, und die folgenden Differenzmessungen mit den Lösungspaaren $Cu(NO_3)_2$ | 2 $KClO_3$ und $Cu(ClO_3)_2$ | 2 KNO_3 bewiesen für das Kupferchlorat, daß die Bindung ClO_3—Cu einen geringeren optischen Einfluß ausübt (Tafel 7). Daher absorbiert das Kupferchlorat im Ultraviolett schwächer als das Kupfersulfat. Immerhin gilt auch hier für das Kupferchlorat das Beersche Gesetz nicht (Tafel 8). Der Chloratrest wirkt noch deutlich bathochrom und ist daher ebenfalls nicht als indifferent anzusehen.

Eine Prüfung der Frage, ob und in welcher Weise die Absorption

eines Metalls durch den Säurerest beeinflußt wird, läßt sich auch häufig in folgender Weise durchführen.

Vergleicht man (bei entsprechenden Konzentrationen und Schichtdicken) das Spektrum, welches durch Lichtabsorption in zwei hintereinandergeschalteten Lösungen der Salze

Me*X | Me'X'

(Spektrum I)

entsteht (wo z. B. Me* farbig, Me' durchlässig, X bzw. X' durchlässig oder optisch konstant angenommen werden) mit dem Spektrum der gemischten Lösungen dieser Salze, so wird man, da in der Mischung das Gleichgewicht

Me*X + Me'X' ⇌ Me*X' + Me'X

(Spektrum II)

vorliegt, Abweichungen erhalten müssen, wenn die Bindungen Me*—X und Me*—X' optisch ungleichwertig sind.

Zieht man zum Vergleiche noch die Kombination

Me*X' | Me'X

(Spektrum III)

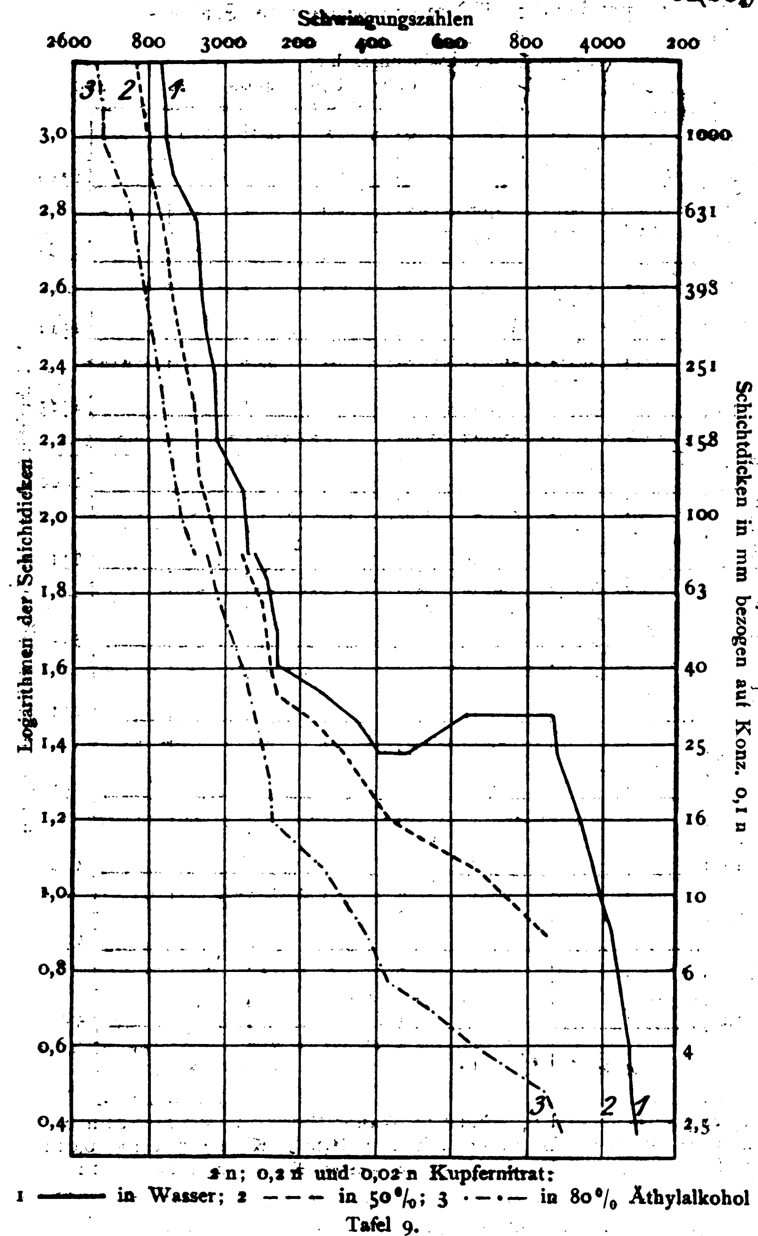
heran, so läßt sich unter gewissen Voraussetzungen die Lage des Gleichgewichts in der Mischung (II) ableiten.

Tafel 8.

So waren die Spektren $Cu(NO_3)_2 \mid K_2SO_4$ (I)

und $Cu(NO_3)_2 + K_2SO_4 \rightleftharpoons CuSO_4 + 2\,KNO_3$ (II)

erheblich verschieden voneinander; fast identisch mit dem Spektrum II war aber das Spektrum der Kombination $Cu(SO_4) \mid 2 KNO_3$ (III)



2 n; 0,2 n und 0,02 n Kupfernitrat:
1 ——— in Wasser; 2 – – – in 50%; 3 · — · — in 80% Äthylalkohol
Tafel 9.

woraus folgt, daß in der Mischung (II) das Gleichgewicht erheblich zugunsten des Kupfersulfats verschoben ist. Dieses Resultat steht im Einklang mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen, nach denen Kupfersulfat eine abnorm geringe Dissoziationstendenz hat.

Natürlich sinkt die Empfindlichkeit der optischen Vergleichsmethode mit zunehmender Verdünnung, da schließlich mit vollständiger Dissoziation alle drei Spektren, welche sich dann nur noch additiv aus den Ionenabsorptionen zusammensetzen, identisch werden müssen.

In der oben angegebenen Weise kann nicht nur häufig die optische Bedeutung chemischer Bindungen und die Lage von Gleichgewichten studiert werden, sondern es läßt sich auch oft eine bequeme Entscheidung darüber herbeiführen, ob Stoffe überhaupt miteinander reagieren. Besonders dann, wenn die möglichen Reaktionsprodukte nicht isolierbar

sind, kann die optische Methode bei der Bearbeitung chemischer Probleme wichtige Dienste leisten.

Erwähnt sei noch, daß die Spektren

$$Cu(NO_3)_2 + 2\,KClO_4$$

und $$Cu(NO_3)_2 + 2\,KClO_4 \rightleftharpoons Cu(ClO_4)_2 + 2\,KNO_3$$

ebenfalls ~~annähernd~~ gleich ~~waren~~, daß also das nicht isolierte Kupferperchlorat in seinem optischen Verhalten dem Kupferchlorat entspricht.

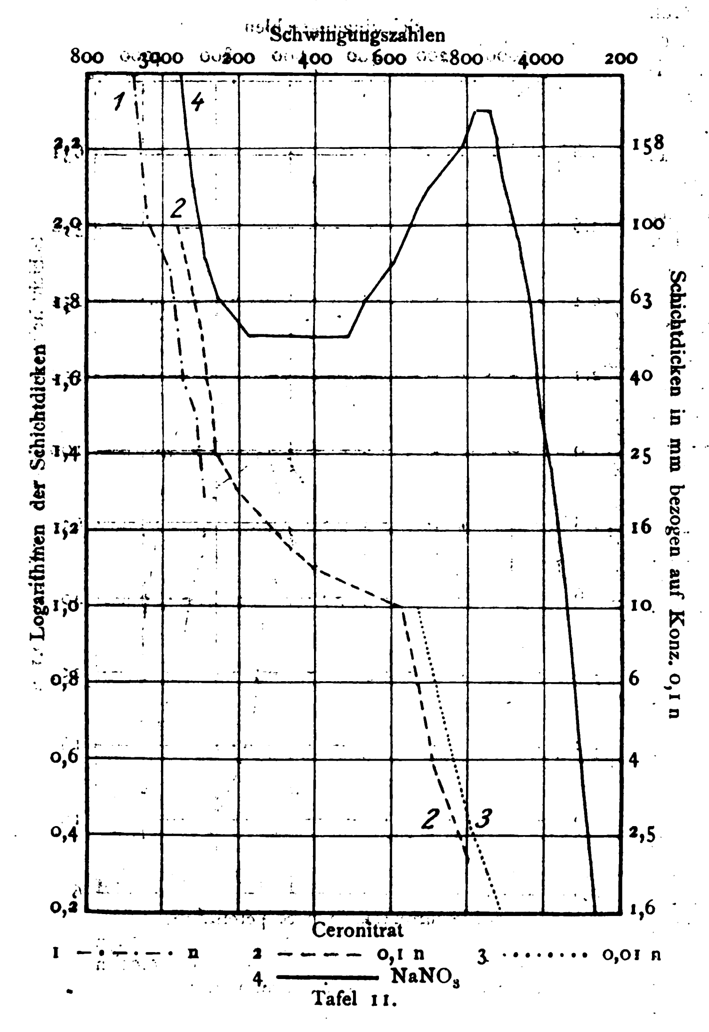
Messungen an Kupfernitrat bei verschiedenen Temperaturen[23]) zeigten, daß für die spektralen Verschiebungen bei höheren Konzentrationen nicht der Dissoziationsgrad selbst, sondern die Konstitution des Kupfernitratkomplexes in Abhängigkeit von seinem Wassergehalt von Bedeutung ist. Wenn nur der Dissoziationsgrad in Betracht käme, so wäre mit steigender Temperatur eine geringe Verschiebung nach Kurven verdünnterer Lösungen zu erwarten. Es ist aber im Gegenteil eine erhebliche bathochrome Wirkung zu beobachten, welche wahrscheinlich auf Abspaltung von Wasser aus dem Komplex zurückzuführen ist, wodurch dann die Affinitätskräfte zwischen Cu und NO_3 wieder eine Verstärkung erfahren.

Zu denselben Ergebnissen führte eine Untersuchung des Kupfernitrats in Wasser-Alkoholgemischen. Mit höherem Alkoholgehalt des Lösungsmittels tritt eine analoge Farbvertiefung ein, wie bei Temperatursteigerung (Tafel 9).

Tafel 10.

Wegen der Neigung zur Bildung basischer Salze konnten die Lösungen von Merkuronitrat nur bei einem Überschuß von Salpetersäure untersucht werden (Tafel 10). Da aber die Absorption verdünnter Salpetersäure bis zu n-Lösungen unverändert bleibt (reine S-Form), so deuten die Kurven des Merkuronitrats in n-Salpetersäure auf ähnliche Verhältnisse hin wie beim Silbernitrat. Die Abweichungen vom Beerschen Gesetz

sind sehr groß; mit wachsender Konzentration verschieben sich die Absorptionsgrenzen nach Rot; außerdem verstärkt sich die Absorption, wie die Vertikalverschiebung der Kurven zeigt. Der bathochrome Einfluß des Quecksilbers auf die NO_3-Gruppe scheint noch größer zu sein als beim Silbernitrat und ist höchstwahrscheinlich auch auf die besonders von H. Ley[24]) nachgewiesene große Atomaffinität des Quecksilbers zum Stickstoff zurückzuführen.

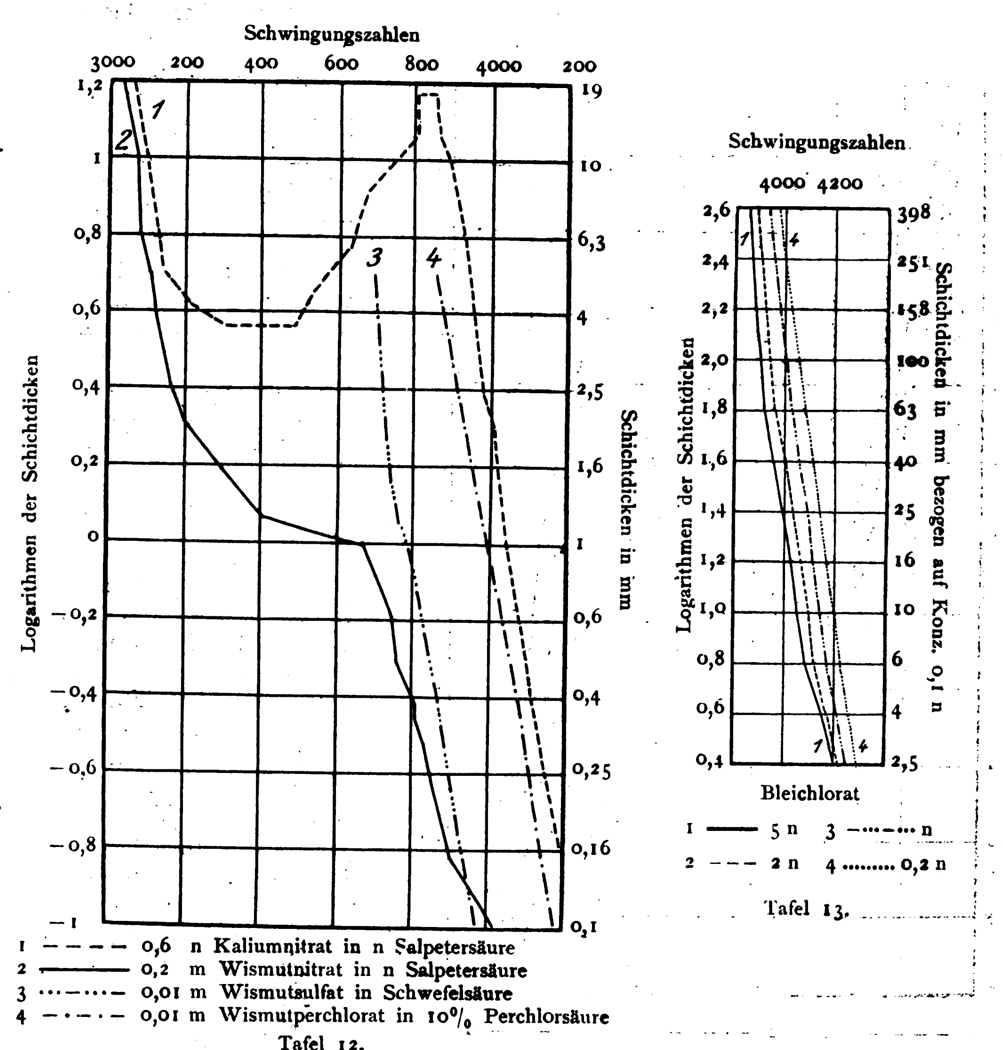


Tafel 11.

Eine Untersuchung des Ceronitrats (Tafel 11) ergab eine starke Eigenabsorption des Cers, welche zu einer völligen Verdeckung der selektiven Absorption führt. Da außerdem die Cerosalze stark hydrolysiert sind, so können keine allgemeinen Schlüsse aus den optischen Eigenschaften dieses Salzes gezogen werden. Es war nur festzustellen, daß Ceronitrat eine allgemeine Absorption ausübt, und daß die Abweichungen vom Beerschen Gesetz beträchtlich sind; mit steigender Konzentration wächst die Absorption. Weitere Versuche müssen noch entscheiden, ob dem Cer auch in Salzen farbloser Säuren eine ähnlich starke Absorption zukommt oder ob auch hier die Atomaffinität eine entscheidende Bedeutung hat, etwa wie bei den Wismutsalzen.

Auch die Messungen der Absorption des Wismutnitrats (Tafel 12) werden durch die starke Hydrolyse dieses Salzes, das sich erst in einer *n*-Salpetersäure klar löst, erschwert. Der Anteil der Eigenabsorption der freien Salpetersäure konnte aber ausgeschaltet werden[25]) durch den Vergleich einer 0,2 molaren Wismutnitratlösung mit einer 0,6 *n*-Kaliumnitratlösung, beide in *n*-Salpetersäure. Diese Kurven weichen so stark voneinander ab, daß sich auch hier die Wismutbindung von stark batho-

chromer Wirkung erweist. Jedenfalls kommt den normalen Wismutsalzen[26]), z. B. Wismutsulfat und -perchlorat, eine sehr viel geringere Absorption zu, als daß der hier nachgewiesene Effekt mit einer Eigenabsorption des Wismuts erklärt werden könnte.



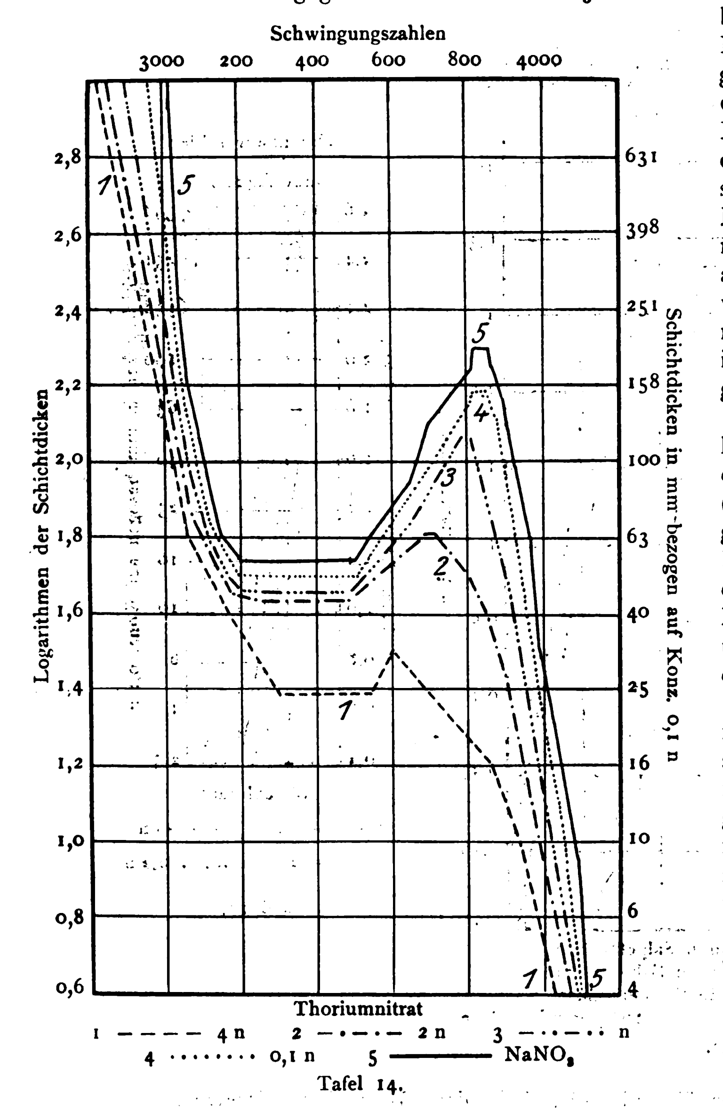
Tafel 12.

Tafel 13.

Bleinitrat zeigt annähernd Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, wenigstens für die selektive Absorption. Die größten Abweichungen finden sich im äußersten Ultraviolett und lassen hier auf eine Eigenabsorption des Bleis schließen. Nachgewiesen wurde diese Absorption durch eine Untersuchung des leichtlöslichen Bleichlorats, welches überdies dem Beerschen Gesetze nicht gehorcht (Tafel 13).

Beim Thoriumnitrat treten ähnliche optische Anomalien wie beim Ceronitrat auf, wenn auch in geringerem Maße (Tafel 14).

Die Nitrate des Mangans, Kobalts und Nickels zeigen eine verhältnismäßig gute Konstanz des NO_3-Bandes in weitem Konzentrationsbereich wie schon frühere Messungen[27]) von mir gezeigt haben. Abweichungen besonders der Endabsorption waren bei den Kobalt- und Mangansalzen festzustellen und konnten durch Differenzmethoden auf die Metallabsorption zurückgeführt werden; beim Nickelnitrat liegen sie schon innerhalb der Fehlergrenzen der Methode.



Tafel 14.

Das Nickelnitrat hat zwei kurzwellige Bänder, von denen das eine (etwa bei der Schwingungszahl 2500) im sichtbaren Spektrum liegt und dem Ni-Komplex zukommt, während das ultraviolette Band von der NO_3-Gruppe herrührt. Da sich diese Bänder nicht überdecken, so besteht die Möglichkeit, ihre gegenseitige Abhängigkeit durch Veränderung des Ni-Komplexes zu prüfen. Das Spektrum des Ammoniakats $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$ zeigte eine bedeutende Verschiebung des verbreiterten Nickelbandes nach kürzeren Wellen, dagegen blieb das Nitratband unverändert. Dieser Versuch beweist ebenfalls, daß die NO_3-Gruppe bei ionogener Bindung von dem Metallkomplex unabhängig ist, und bildet einen weiteren Beleg gegen die Hartleysche Theorie, da hier die bedeutende Belastung des Nickelatoms mit sechs Ammoniakmolekeln das Nitratband nicht verschiebt.

IV. Ordnung der Nitrate nach ihrem optischen Verhalten.

Eine Ordnung der Nitrate nach ihrer optischen Veränderlichkeit bei der Verdünnung in wässeriger Lösung wird zwar durch den Umstand erschwert, daß einige Nitrate, z. B. Barium- und Thallonitrat wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse eine Untersuchung bei höheren Konzentrationen ausschließen; trotzdem lassen sich drei Gruppen unterscheiden:

1. Nitrate mit strenger Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Hierher gehören die Nitrate von Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba. Beim Calciumnitrat treten bei den höchsten Konzentrationen schon kleine Abweichungen auf.

2. Nitrate mit angenäherter Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Bei den Nitraten von Be, Mg, Al, $Mn^{\cdot\cdot}$, Zn, Cd, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ sind die Abweichungen meist auf Hydrolyse, ferner auf übergelagerte Eigenabsorption des Metalls oder basischer Komplexe zurückzuführen. In letzterem Falle nähert sich die Absorptionskurve mit zunehmender Konzentration der Lösung der Normalkurve der Alkalinitrate.

3. Nitrate mit großen Abweichungen vom Beerschen Gesetz. Die Absorption nimmt mit zunehmender Konzentration der Lösungen stark zu (Verschiebung nach längeren Wellen und Verstärkung der Absorption) bei den Nitraten von $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$. Hier besteht die S-Form nur in den verdünnten Lösungen, während in den undissoziierten Komplexen wahrscheinlich noch ein starker Einfluß der Metall-Stickstoffaffinität auftritt.

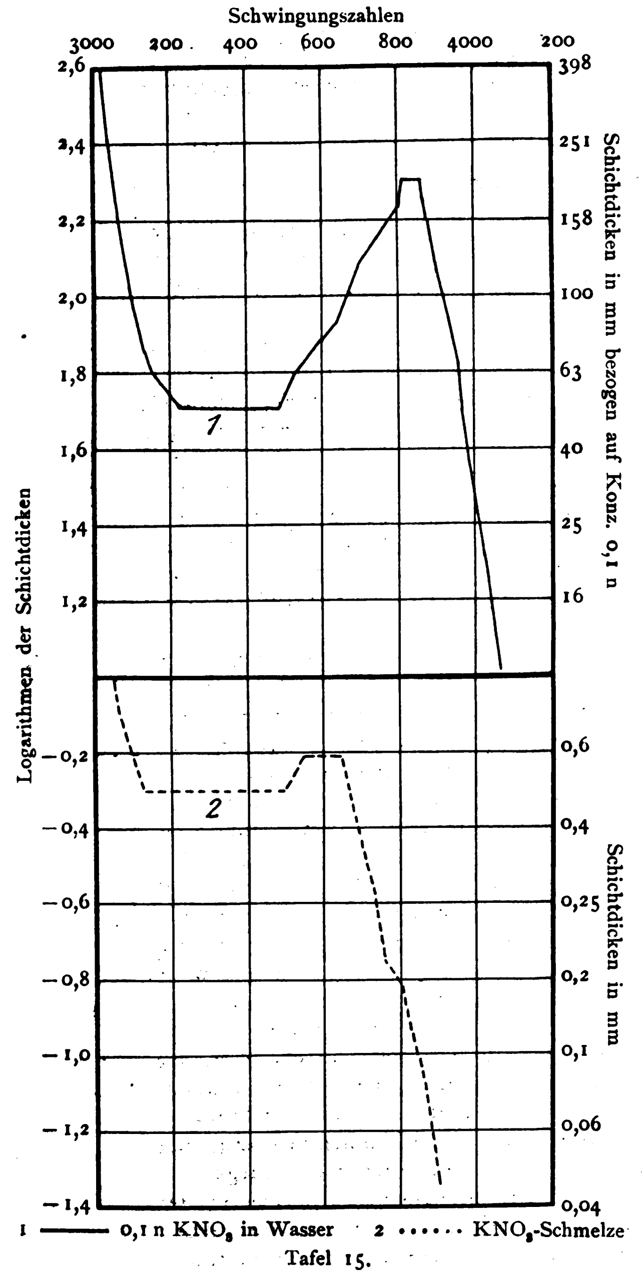
Diese Anordnung zeigt ferner, daß eine deutliche Beziehung zwischen der Elektroaffinität der Metalle und den optischen Eigenschaften ihrer Nitrate besteht, wie aus einem Vergleich mit der Spannungsreihe der hier in Betracht kommenden Metalle hervorgeht: $Cs^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Be^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $H^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$.

Die stark elektropositiven Metalle bedingen die S-Form der NO_3-Gruppe, die auch in den undissoziierten gelösten Molekeln, ja auch in den festen und geschmolzenen Salzen (Kaliumnitrat, Tafel 15) erhalten bleibt. Mit abnehmender Elektroaffinität schwächt sich dieser Einfluß ab, wenn auch hier in wässerigen Lösungen die S-Form durchaus überwiegt.

Bei den Metallen, welche unterhalb des Wasserstoffs in der Spannungsreihe stehen, bewirkt die Abnahme der Me-O-Affinität und die Zunahme der Me-N-Affinität einen neuen optischen Effekt, welcher nicht nur aus der S- und E-Form abzuleiten ist, sondern eine dritte Konstitutionsformel für diese Nitrate notwendig macht, falls man nicht annehmen will, daß hier die E-Form, aber in stark bathochromer Verschiebung, vorliegt.

Der Wasserstoff nimmt in seiner Affinitätsbetätigung gegenüber der NO_3-Gruppe eine Mittelstellung ein. In der wasserfreien Säure verhält sich der Wasserstoff wie im Alkylrest, und erst durch die Hydratation der Säure wird seine ionogene Bindung analog den meisten Salzen bewirkt.

In nicht wässerigen Lösungsmitteln sind die Gleichgewichte zwischen S- und E-Form, die wohl auch bei den Salzen, wenn auch fast völlig nach der S-Form verschoben, anzunehmen sind, um einen gewissen Betrag



Tafel 15.

nach der E-Form verschoben. Bei der Salpetersäure ist dieser Effekt in alkoholischen und ätherischen Lösungen sehr erheblich, bei den Salzen des Lithiums kaum merklich, dagegen bei den Nitraten des Calciums, Magnesiums und Zinks schon sehr deutlich nachweisbar. Nickelnitrat [28]) zeigt in Wasser-Alkoholgemischen eine mit dem Prozentgehalt an Alkohol zunehmende Abflachung des Bandes, welches in hochprozentigen Lösungen ganz verschwindet, wobei allerdings auch mit dem Auftreten einer neuen, vielleicht durch den Nickelkomplex bewirkten stärkeren Endabsorption zu rechnen ist. Das anormale Verhalten des Silbernitrats macht sich in alkoholischer Lösung noch mehr geltend; der bathochrome Effekt wächst.

Aus der Änderung der Spektren mit der Temperatur ließen sich nur vereinzelt chemisch-konstitutive Schlüsse ziehen, da scheinbar stets, auch bei konstitutiv unveränderlichen Stoffen, größere Temperaturerhöhungen von einer wenn auch zuweilen geringen Verschiebung der Absorptionsgebiete nach längeren Wellen begleitet sind. Das Absorptionsband der Nitrate von ausgeprägtem S-Typus (Alkalinitrate, verdünnte Salpetersäure) wird nur sehr schwach von der Temperatur beeinflußt; stärker ist die Verschiebung der Endabsorption, die mit der Temperatur zunimmt.[29]) Die Eigenabsorption des Metalls, welche sich häufig über die Nitratabsorption lagert, wächst anscheinend stets mit der Temperatur. Beträchtliche Verschiebungen des

Gleichgewichts konnten bei den Kupfernitratlösungen beobachtet werden[30]; hier bewirkt die Temperatursteigerung wahrscheinlich eine Wasserabspaltung aus dem absorbierenden Komplex, wodurch eine bathochrome Verschiebung entsteht.

V. Experimenteller Teil.

Alle Nitrate wurden durch mehrfache Kristallisation gereinigt. Der Reinheitsgrad wurde stets durch einen Vergleich der Absorptionsspektren der bei den verschiedenen Kristallisationen gewonnenen Salze geprüft. Größere Schwierigkeiten bot nur die Reinigung solcher Nitrate, welche leicht lösliche basische Salze bilden, z. B. Berylliumnitrat. Hier mußte die Kristallisation unter geringem Zusatz von Salpetersäure bei niederer Temperatur vorgenommen werden. Die Entwässerung der Salze erfolgte, soweit dies notwendig und auch zulässig war, in einem kleinen mit P_2O_5 beschickten Hochvakuumexsikkator.

Zur Herstellung der Lösungen wurden diejenigen Nitrate, welche in gut definierter Zusammensetzung hergestellt werden können, abgewogen; in zweifelhaften Fällen wurde der Gehalt der Lösung durch Analyse geprüft. Von den hygroskopischen Nitraten wurden konzentrierte Lösungen hergestellt, deren Verdünnung dann auf Grund einer quantitativen Analyse erfolgte.

Bei der Herstellung der alkoholischen Silbernitratlösungen zeigte sich, daß die anfänglich ganz klaren Lösungen nach einigen Stunden schwach rosa gefärbt erschienen, auch wenn sie vor Licht geschützt blieben. Vermutlich wird diese Färbung durch kolloidale Ausscheidung sehr geringer Mengen von Silberoxyd bewirkt, da nach einem Tage eine Spur Silberoxyd ausflockt und die Lösung wieder farblos wird. Wahrscheinlich entstehen beim Entwässern des Alkohols leicht geringe Verunreinigungen durch Aldehyd. Deshalb wurden die Lösungen nach eintägiger Aufbewahrung im Dunkeln filtriert und dann erst zu den Messungen benutzt. Immerhin waren die Absorptionsspektren der alkoholischen Silbernitratlösungen nicht so genau reproduzierbar, wie die der wässerigen Lösungen, doch besteht an den beobachteten optischen Verschiebungen kein Zweifel.

Die Aufnahme der Absorptionsspektren[31]) erfolgte mit dem großen Steinheilschen Quarzspektrographen. Als Lichtquelle diente ein Lichtbogen zwischen horizontalen, bleistiftdicken Eisenelektroden (Stromstärkr 3 Ampere bei 40 Volt) Platten: Colorplatten von Westendorp & Wehner, Köln.

Größere Schichtdicken (200—3 mm) wurden in Balyröhren abgegrenzt; zur Herstellung kleinerer Schichtdicken 3—0,01 mm) fand ein vom Verf. angegebenes Rohr mit Mikrometerverschiebung[31]) Verwendung. Wenn die Gummidichtung vor der Einwirkung der Lösung nicht genügend durch Paraffinüberzug geschützt werden konnte, so wurde eine frühere vom Verf. angegebene senkrechte Anordnung des Belichtungsgefäßes[32]) verwendet, da hier keine Dichtungen nötig sind.

Die Ermittlung und Zeichnung der Absorptionskurven erfolgte in der früher[31]) beschriebenen Weise. Es zeigte sich, daß die Kurven sehr

gut reproduzierbar waren, wenn die Spektralaufnahmen mit derselben Apparatur unter vergleichbaren Bedingungen erfolgten. (Vergleichbare Belichtungszeiten, Platten gleicher Emulsion, gleich zusammengesetzter Entwickler usw.)

Die geringste Genauigkeit war bei der Festlegung des Bodens des Nitratbandes möglich, da für dieses Spektralgebiet der Eisenbogen, der hier verhältnismäßig schwache Linien enthält, weniger geeignet ist. Überhaupt ist es in der angewandten Methodik begründet, daß die Umkehrpunkte der Kurven am wenigsten genau sind, während die Lage der steilen Äste mit viel größerer Sicherheit zu bestimmen ist.

Da es sich aber bei der vorliegenden Arbeit in erster Linie darum handelte, optische Konstanz und den Sinn optischer Verschiebungen zu ermitteln, so fallen die angegebenen methodischen Mängel weniger ins Gewicht.

Andererseits darf aber doch betont werden, daß auch diese Kurven quantitative Vergleiche ermöglichen, trotzdem sie durch unbekannte Einflüsse (ungleiche Energieverteilung im Emissionsspektrum des Eisenbogens, undefinierter Schwellenwert der photographischen Platten in den verschiedenen Spektralgebieten, unvermeidliche Inkonstanz der Lichtquelle usw.) verzerrt sind, wenn nämlich der Vergleich bei denselben Wellenlängen durchgeführt wird.

Durch die verschiedene Intensität der Eisenlinien werden Diskontinuitäten der Kurven bedingt, die in dieser Arbeit meist etwas ausgeglichen sind, um das wesentliche der optischen Verschiebungen klarer hervortreten zu lassen. Sämtliche bei den Spektrophotogrammen wirklich ermittelten Absorptionsgrenzen sind jedoch in der Dissertation von A. Hafiz verzeichnet.

VI. Übersicht über die untersuchten Nitrate.

Da die Absorptionskurven nur teilweise gezeichnet sind, so gibt folgende Zusammenstellung, welche auch auf meine frühere Arbeit[33]) Bezug nimmt, eine Übersicht über die Konzentrationen[34]) der untersuchten Lösungen sowie deren optisches Verhalten.

1. Lithiumnitrat.* a) in Wasser. Konz.: 2-1-0,5-0,2-0,1-0,05-0,025 n. Völlige optische Konstanz. Spektren identisch mit 3 c. b) in Methylalkohol. Konz.: 0,2 n. Geringe Abweichungen gegenüber a. c) in Äthylalkohol. Konz.: 0,2 n. Desgleichen.

2. Natriumnitrat. a) in Wasser. Konz.: 4-2-1-0,5-0,2-0,1-0,05-0,025 n. Völlige optische Konstanz. Spektren identisch mit 3 c. — 0,2 n bei 20^0, 50^0, 80^0: Verschiebung der Endabsorption nach Rot; das Maximum des Bandes bleibt konstant. — 0,2 n in 2 n NaCl, n HCl, n H_2SO_4, n NH_3: das Spektrum bleibt unverändert.

3. Kaliumnitrat. a) fest: S-Form. b) geschmolzen: S-Form. Band infolge stärkerer Absorption im kurzwelligen Gebiete abgeschwächt. c) in Wasser: Konz.: 3-2-1-0,5-0,2-0,1-0,05-0,025 n. Völlige optische Konstanz wie bei allen Alkalinitraten. d) Wasser-Alkoholgemische: 0,1 n in 25%, 45%, 75% Äthylalkohol optisch identisch mit den Lösungen in Wasser.



4. Rubidiumnitrat in Wasser: Konz.: 2-1-0,5-0,2-0,1-0,02-0,01-0,002 n identisch mit 3 c.

5. Caesiumnitrat in Wasser: Konz.: 0,2-0,1-0,05-0,02-0,01-0,002 n identisch mit 3 c.

6. Ammoniumnitrat*. a) in Wasser. 4-2-1-0,2-0,1-0,05 n identisch mit 3 c. b) in Methyl- und Äthylalkohol: Konz.: 0,5 n geringe Abweichungen. Die Abweichungen sollen bei einigen Wasser-Alkoholgemischen noch größer sein. (Baly: Journ. Chem. Soc. **95**. 1096. 1909.)

7. Calciumnitrat*. a) in Wasser. Konz.: 2-1-0,25-0,1-0,05 n bei 2 n geringe Abweichungen, sonst optische Konstanz und Identität mit 3 c. b) in Äthylalkohol. Bei 98% Abweichung nach der E-Form, bei 100% desgleichen, aber stärker.

8. Strontiumnitrat* in Wasser. Konz.: 0,5-0,25-0,1-0,025 n identisch mit 3 c.

9. Bariumnitrat* in Wasser. Konz.: 0,25-0,1-0,05-0,025 n wie 8.

10. Berylliumnitrat in Wasser. Konz.: 5-1-0,2-0,1-0,02 n. Abweichungen besonders zwischen 5 und 1 n, dann annähernde Konstanz. Die konzentrierten Lösungen werden durchlässiger.

11. Magnesiumnitrat. a) in Wasser. Konz.: 5-1-0,2-0,1-0,02 n. Verhalten wie 10, doch sind die Abweichungen geringer. b) in Äthylalkohol: Konz.: 0,1 n Verschiebung nach der E-Form.

12. Aluminiumnitrat in Wasser. Konz.: 5-1-0,2-0,1 n. Verhalten wie 10.

13. Manganonitrat* in Wasser. Konz.: 1-0,1 n. Annähernd konstant. S-Form mit übergelagerter Mn-Absorption, welche das Nitratband etwas abschwächt (Nachweis durch Differenzmessungen).

14. Zinknitrat*. a) in Wasser. Konz.: 5-1-0,2-0,1-0,02 n. Wie 3 c. Abweichungen innerhalb der Versuchsfehler. Die Bildung des Ammoniakats $[Zn(NH_3)_6](NO_3)_2$ ist optisch wirkungslos. b) in Äthylalkohol. Konz.: 0,2 n. Deutliche Verschiebung zugunsten der E-Form.

15. Cadmiumnitrat* in Wasser. Konz.: 5-1-0,2-0,02 n. Wie 14. Eine schwache Eigenabsorption des $Cd^{\cdot\cdot}$ wurde durch Differenzversuche nachgewiesen.

16. Nickelnitrat* in Wasser. Konz.: 2-1-0,5-0,2-0,1-0,05 n. Ni- und NO_3-Band sind unabhängig voneinander. Annähernde optische Konstanz. — 0,05 n bei 20° und 80°. Lage des NO_3-Bandes ziemlich unverändert, vorwiegend Verschiebung der Endabsorption nach Rot wie bei 3 c. — 0,1 n in konzentrierter wässeriger Ammoniaklösung: Ni-Band nach Ultraviolett verschoben, NO_3-Band unverändert. b) in Äthylalkohol: Konz.: 0,1 n in 40%, 70%, 90%, 100% Alkohol: Mit der Alkoholkonzentration zunehmende Verbreiterung und Verstärkung des Ni-Bandes, Verschiebung des Maximums nach Rot. Zunehmende Abflachung des Nitratbandes bis zum Übergang in Endabsorption.

17. Cobaltonitrat* in Wasser: Konz.: 2-0,05 n. Abschwächung des NO_3-Bandes in höheren Konzentrationen, Lage des Maximums unverändert. Einfluß der ultravioletten Endabsorption des $Co^{\cdot\cdot}$, die stärker zu sein scheint als beim Ni. — 0,05 n bei 20% und 80%: Verstärkung der Absorption, doch geringe Verschiebung des Bandenmaximums.

18. Bleinitrat in Wasser. Konz.: 1-0,05 n. Annähernd optische Konstanz. Geringer Einfluß der Pb·· Absorption im äußersten Ultraviolett.

19. Ceronitrat in Wasser. Konz.: 1-0,1-0,01 n. Starke allgemeine Absorption, welche das NO_3-Band aufhebt. Zunahme der Absorption mit steigender Konzentration.

20. Thoriumnitrat in Wasser. Konz.: 4-2-1-0,1 n. Bedeutende Zunahme der Absorption mit steigender Konzentration unter Abschwächung des Bandes. Scheinbar ähnliche Verhältnisse wie bei 24.

21. Kupfernitrat. a) in Wasser. Konz.: 3,5-1-0,5-0,1-0,05-0,025 n. Übergang des auch in verdünnten Lösungen durch die Cu··-Absorption abgeschwächten Bandes (Nachweis durch Differenzversuche) in Endabsorption bei Zunahme der Konzentration. — 0,1 n und 0,05 n bei 20° und 80°: Temperatursteigerung verschiebt die Absorption wie eine Erhöhung der Konzentration. b) in Äthylalkohol: 2 n-0,02 n in 50% und 80% Alkohol. Zunehmende bathochrome Verschiebung mit wachsendem Alkoholgehalt.

22. Silbernitrat. a) in Wasser. Konz.: 10-4-2-0,5-0,2-0,1-0,01-0,002-0,001 n. Starke bathochrome Verschiebung mit steigender Konzentration, besonders oberhalb 0,2 n. — Ammoniakat $[Ag(NH_3)_x]NO_3$. Konz.: 0,1-0,2-0,1-0,01 n. Geringe Abweichungen in demselben Sinne, aber bessere Konstanz als bei Silbernitrat in Wasser. b) in Äthylalkohol. Konz.: 0,1-0,02 n. Der bathochrome Effekt ist erheblich stärker als bei wässerigen Lösungen.

23. Thallonitrat in Wasser. Konz.: 0,25-0,1-0,05-0,01 n. Analoge Abweichungen wie bei 22.

24. Merkuronitrat in n-Salpetersäure. Konz.: 1-0,1-0,01-0,001 n. Mit steigender Konzentration tritt ein sehr bedeutender bathochromer Effekt auf.

Literatur und Anmerkungen.

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 212. 1910.

2) Trans. chem. Soc. **81.** 556—574. 1902; **83.** 221—246 und 658—666. 1903.

3) Zeitschr. anorg. Chem. **100.** 249. 1917.

4) Zeitschr. phys. Chem. **3.** 588. 1889. **9.** 579. 1892.

5) Ber. **41.** 1216, 4328. 1908; Zeitschr. phys. Chem. **63.** 367. 1908; Zeitschr. f. Elektroch. **18.** 470. 1912.

6) K. Schaefer, Optische Untersuchungen über die Konstitution anorganischer Säuren, Salze und Ester; Zeitschr. f. Elektroch. **21.** 181 ff. 1915.

7) A. Werner, Neuere Anschauungen.

8) K. Schaefer, Über die Absorptionsspektren der Nitrate. Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 212. 1910.

9) K. Schaefer, Optische Untersuchungen über die Konstitution der Salpetersäure. Zeitschr. f. anorg. Chem. **97.** 285. 1916; Das Absorptionsspektrum der dampfförmigen Salpetersäure. Zeitschr. f. anorg. Chem. **98.** 70. 1916.

10) K. Schaefer, Optische Untersuchungen über die Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure. Zeitschr. f. anorg. Chem. **98.** 77 ff. 1916.

11) Ber. **50.** 1422. 1917.

12) Physik. Z. **9.** 85 und 481. 1908.

13) Zeitschr. f. physik. Chem. **25.** 577. 1898; Ber. **31.** 1350. 1898.

14) Vgl. H. Kauffmann, Die Valenzlehre, Stuttgart 1911; ferner von demselben Verfasser: Physikalische Chemie (Sammlung Göschen). Teil II, S. 30. 1913.

15) Briefliche Mitteilung.

16) „Valenz" in dem von Kauffmann gemeinten Sinne.

17) Zeitschr f. anorg. Chem. **97.** 299. 1916.

18) Zeitschr. f. anorg. Chem. **97.** 303—307. 1916.

19) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 269. 1910; dort auch weitere Literaturangaben.

20) Ber. **39.** 1243—1249. 1906.

21) Vgl. auch A. Byk, Zeitschr. f. phys. Chem. **61.** 1. 1908.

22) Konr. Schaefer und Fr. Hein, Optische Untersuchungen über die Konstitution von Wismutverbindungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **100.** 293. 1917.

23) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 270—271. 1910.

24) H. Ley und K. Schaefer, Untersuchungen über die Dissoziation von Schwermetallsalzen. I. Über Quecksilberstickstoffsalze. Zeitschr. f. phys. Chem. **42.** 690. 1903.

25) Vorausgesetzt wird hierbei, daß bei diesen Konzentrationen keine erhebliche Komplexbildung zwischen Wismutnitrat und Salpetersäure stattfindet.

26) l. c.

27) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 273. 1910.

28) l. c.

29) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 259. 1910.

30) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 270—271. 1910.

31) Weitere Angaben über die Technik der Photographie der Absorptionsspektren und der Ausmessung der Platten siehe: K. Schaefer, Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 221 bis 230. 1910.

32) Zeitschr. f. anorg. Chem. **97.** 294. 1916.

33) Die betreffenden Salze sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet. Meist ist eine Nachprüfung der früheren Messungen mit guter Übereinstimmung erfolgt. (A. Hafiz, Dissertation, Leipzig 1913.)

34) n = Äquivalentnormal.

35) Falls man nicht annehmen will, daß sich die Schwingungszentren von A und B gegenseitig beeinflussen können.

36) Vgl. auch Anmerkung 35.

37) Diese Annahme von chemischen Reaktionen, welche die elektrolytische Dissoziation vorbereiten, beansprucht keine allgemeine Gültigkeit für alle Salze. Es ist vielmehr möglich, daß auch in nichthydratisierten Salzen, selbst in festem Zustande, eine ionogene Bindung besteht. In diesen Fällen ist aber eine größere optische Kostanz wahrscheinlich.

38) Inzwischen ist anläßlich einer interessanten Untersuchung über innere Komplexsalze des Kupfers die Ungültigkeit des Beer schen Gesetzes für Kupfersulfat im Ultraviolett auch von H. Ley und H. Hegge festgestellt worden (Ber. **47.** 79. 1915). Die Übereinstimmung der Kurven ist recht befriedigend.

Chemisches Laboratorium der Universität Leipzig.

(Eingegangen 1. Oktober 1917.)

Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie.

Von

Eduard Schloemann.

(Fortsetzung.)

5. Entwicklerlösungen.

Eine verschiedenartige Wirkung des Sulfits bei der Entwicklung kornloser und gereifter Platten stellte Lüppo-Cramer fest, ohne zu einer ausreichenden Erklärung kommen zu können (Phot. Corr. **53.** 17). — Entwickler wie Pyrogallussäure, Brenzkatechin, Ortol, die ohne Sulfitzusatz die Gelatine stark gerben, verlieren nach H. Benndorf diese Eigenschaft bei steigendem Sulfitgehalt (Phot. Rundsch. **52.** 219). — Über die Wirkungen der Verunreinigung von Natriumsulfit durch Karbonat, Sulfat und basisches Hyposulfit wurde Phot. Ind. **1915.** 132 berichtet. Durch Kaliummetabisulfit wird die Haltbarkeit von Sulfitlösungen erhöht (Wien. Mitt. **20.** 342). — A. Besson teilte seine bei der Untersuchung von Kaliummetabisulfit gewonnenen Resultatemit. Sowohl die jodometrische wie alkalimetrische Bestimmung ist zur Bestimmung geeignet. Feuchtigkeit begünstigt die Zersetzung des Salzes (Chem.-Ztg. **40.** 165; Chem. Zentralbl. **1916.** I. 772). — Beobachtungen in bezug auf die zur Herstellung haltbarer Entwicklerlösungen gebräuchlichen Sulfite wurden im Atelier des Photogr. **1916.** 40 angegeben. — Für besondere Zwecke (wie Ferrotypie, Interferenzfarbenphotographie) ist eine möglichst helle Farbe des Silberbildes erwünscht. Nach E. Valenta liefern Entwicklerlösungen, die an Stelle von Soda bzw. Pottasche, Ammoniak oder Ammoniumkarbonat enthalten, auf Bromsilbergelatine eine derartig hellgefärbte Bildsubstanz. Gute Resultate dieser Art lieferten Hydrochinon- und Brenzkatechinentwickler (Phot. Corr. **52.** 58). — R. Ed. Liesegang trat aus kolloidchemischen Gründen der Annahme von J. H. Mathews und L. E. Barmeier (Journ. of Physikal Chemistry **17.** 682) entgegen, daß den Karbonaten im Entwickler nur die Rolle als Porenöffner der Gelatine zufalle. Liesegang verglich dieses Verhalten mit demjenigen der Säuren und Kalksalze und glaubte, daß diese Agenzien die Elastizität der Gelatine erhöhen, Alkalien dagegen nicht (Phot. Rundsch. **52.** 22). — K. Pape frischte gebrauchte Entwicklerlösungen durch Zusatz von Alkali wieder auf. Ohne gleichzeitigen Zusatz von Entwicklersubstanz kann es sich dabei nur um eine vorübergehende, mit anderen Nachteilen, wie verringerte Haltbarkeit, verbundene Verbesserung handeln (D.R.P. 57^{b}. 295236; Phot. Ind. **1916.** 740). — Lüppo-Cramer erklärte die Wirkung der Thiokarbamide in den Entwicklern als einen Spezialfall der Pseudosolarisation. Thiokarbamid wirkt bei chemischer Entwicklung beschleunigend, bei physikalischer Entwicklung verzögernd, wobei der letztere Fall als eine Keimvergiftung im Sinne G. Bredigs aufzufassen ist (Kolloid-Zeitschr. **17.** 137). — Durch Zusatz von Thiokarbamid zum Entwickler erhielten auch G. A. Perby und A. Leighton direkte Positive

(Journ. Phys. Chem. **1913**. **17**. 235; Beibl. Ann. d. Phys. **1913**. **37**. 1202; Eders Jahrb. **28**. 359). — Einfluß von Temperaturschwankungen und Kaliumbromid auf verschiedene Entwicklerlösungen (Phot. Chron. **1915**. 211). — Die Zweischalenentwicklung mit getrenntem Alkalibad ermöglicht eine große Ausnutzung der Entwicklerlösung (Phot. Ind. **1916**. 652). — Bromkaliumzusatz bei verschiedenen Entwicklern (Wien. Mitt. **1915**. 46). — H. Henrich und K. Kühn beschrieben in ihren Studien über die Absorption von Sauerstoff in alkalischen Lösungen auch eingehend das Verhalten stark alkalischer Pyrogallollösungen Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. I. 149).

6. Entwicklervorschriften.

Eisenoxalat. Die Herstellung eines haltbaren Eisenoxydulentwicklers nach O. Dreibrodt und H. Röhler geschieht in der Weise, daß neutrales Kaliumoxalat, Ferrosulfat und ein neutrales Salz einer ein- oder mehrbasischen Mono- oder Polyoxykarbonsäure getrennt gemahlen und unter sofortigem Evakuieren und Erwärmen gemischt wird (D.R.P. 57^b. 286727: Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. 532; Phot. Wochensbl. **42**. 44; Phot. Corr. **53**. 129; Wien. Mitt. **21**. 318; Phot. Ind. **1915**. 621). — R. Renger-Patzch beschrieb die beschleunigende Wirkung des Thiosulfats auf Eisenentwickler, die Verzögerung durch Jod-Bromlösung, die konservierende Wirkung weinsaurer und schwefligsaurer Salze (Phot. Ind. **1915**. 372).

Metol. O. Brenner, Bothamley und R. Renger-Patzsch geben Vorschriften für die Entwicklung mit Metolsulfit ohne Alkali. Die Lösung scheint für Standentwicklung in Frage zu kommen (Phot. Rundsch. **52**. 73). — F. Klinger. Metolhydrochinon in 5 Stammlösungen als Universalentwickler (Phot. Rundsch. **53**. 143). — E. O. Langer. Metolhydrochinon in 4 Stammlösungen als Universalentwickler (Phot. Rundsch. **53**. 102). — Für möglichst weitgehende Abstimmung empfiehlt „The Camera" Metolhydrochinon in 3 getrennten Stammlösungen (Phot. Rundsch. **53**. 70; Phot. Corr. **52**. 301). — Metolhydrochinon in 3 getrennten Stammlösungen, mit Natriumkarbonat für verschiedene Expositionen abstimmbar (Phot. Ind. **1915**. 448). — Metolhydrochinonsoda als Universalentwickler in 3 getrennten Stammlösungen (Phot. Chron. **1916**. 73). — Metolhydrochinonsoda als Rapidentwickler in 2 getrennten Stammlösungen (Phot. Ind. **1915**. 775). — Haltbarer Metolhydrochinon- und Metochinonentwickler nach Gebr. Lumière (Phot. Rundsch. **52**. 23). — Schnellarbeitender Metolhydrochinonentwickler (The Camera **1915**. 508; Phot. Ind. **1915**. 775). — Metolhydrochinonacetonsulfit für heiße Klimata (Phot. Rundsch. **52**. 183). — E. Suter. Weiche Entwicklung unterbelichteter Platten durch Metolhydrochinon und Amidol (Phot. Corr. **53**. 278). — Metolhydrochinon und Glycin als Kinofilmentwickler (Phot. Ind. **13**. 1781). — P. Hanneke. Lösungen von Metolhydrochinon, Metolbrenzkatechin und Metoladurol. Anwendung von Natriumphosphaten in einfachem Hydrochinon-, Glycin- und Brenzkatechinentwickler (Phot. Chron. **1915**. 281). — O. Kühn. Metol, Paramidophenol und Pyro-

gallol bei der Entwicklung unterexponierter Aufnahmen (Wien. Mitt. **20.** 488). — A. Ulreich. Anentwickeln mit Metolpyrogallol (Phot. Ind. **1915.** 24). — Metolpyrogallol, der Agfa-Spezialentwickler (Wien. Mitt. **20.** 119). — Fr. Hofmann. Zur Herstellung vergrößerter Negative eignet sich für das Negativ selbst Metoladurol und für das Übergangsdiapositiv Edinol (Phot. Rundsch. **52.** 266; Phot. Ind. **1915.** 131).

Pyrogallol. B. J. Edwards. Pyrogallolsoda, nicht färbend (Photo-Revue **1914.** 208; Phot. Wochenbl. **41.** 3). — Pyrosodaätznatron für Reproduktion an Stelle von Hydrochinon (Phot. Ind. **1916.** 340). — Pyrosoda von großer Haltbarkeit (Phot. Corr. **42.** 378; Der Photograph **1916.** 95). — Pyroentwickler für Gaslichtpapier mit Kaliumferrocyanidzusatz (Phot. Ind. **1916.** 446; Phot. Corr. **53.** 375). — Nichtfärbender Pyrothermoentwickler (American-Photography **1916.** 50; Phot. Ind. **1916.** 177). — Pyrostandentwickler (Phot. Ind. **1916.** 628). — Pyrogallol-hydrochinon (Photo-Revue **1913.** 64; Eders Jahrb. **28.** 336). — A. Thorsten. Pyrogallol und Pyrogallolmetol bei starker Unterbelichtung (Wien. Mitt. **20.** 107). — Pyrofärbung in Negativen wird mit salzsaurer Alaunlösung entfernt (Phot. Rundsch. **52.** 242).

Hydrochinon. T. H. Greenall. Zweischalenentwicklung von Projektionsdiaposition mit Hydrochinon-(Dicht)- und Eikonogen-(Detail)-Entwickler (Phot. Ind. **1916.** 334). — Hydrochinon mit Bromzusatz bei Überexposition (Camera-Craft **1916.** 122; Phot. Ind. **1916.** 298). — Hydrochinonätznatron für Reproduktionszwecke als Entwickler für große Dichten (Atelier d. Phot. **1915.** 26). — Hydrochinonentwickler für Reproduktionen von Bleistiftzeichnungen (Wien. Mitt. **20.** 373). — Farbreaktionen des Hydrochinons mit Kaliumkarbonat nach M. Maldiney (Wien. Mitt. **20.** 408).

Amidol. D. Ireland. Zurückhaltende Entwicklung mit Amidol bei nachfolgender Chrombleichung und Wiederentwicklung. Durch dieses Entwicklungsverfahren wird die Gradationsskala gegenüber der gewöhnlichen Entwicklungsweise verlängert (Phot. Rundsch. **53.** 202). — Eine kombinierte Entwicklungsmethode, die sich auf die Anwendung einer langsamen und einer rapiden Entwicklung mit Diamidophenol stützt, wurde Wien. Mitt. **20.** 334 beschrieben. — Amidol als Zeitentwickler für Bromsilberpapiere nach O. Kühn (Wien. Mitt. **20.** 37). — H. Wheaton. Amidol für Diapositive (Amer. Photography **1916.** 47; Phot. Ind. **1916.** 140). — F. W. Frerk. Amidolpottascheentwickler (Phot. Wochenbl. **41.** 22). — Tropenentwickler mit Amidol (Wien. Mitt. **20.** 342).

Brenzkatechin. Brenzkatechinsoda für schleierige Platten bei ausgedehnter Belichtung (Phot. Wochenbl. **42.** 6). — Brenzkatechinsulfitammoniakentwickler bei höherer Temperatur für unterexponierte Platten (Camera Craft **1915.** 420; Phot. Ind. **1916.** 12). — Brenzkatechinentwickler, sulfitfrei und alkalisulfithaltig (Wien. Mitt. **20.** 307). — Brenzkatechin als Standentwickler (Wien. Mitt. **20.** 86). — Weißermel. Brenzkatechinnatron, sulfitfrei, für Dosenentwicklung (Phot. Rundsch. **53.** 161). — Brenzkatechin und Edinol in hochkonzentrierten Lösungen (Phot. Rundsch. **53.** 30).

Eikonogen und Paramidophenol. Eikonogensoda und Eikonogenpottasche als Porträtentwickler (Phot. Chron. **1916**. 322). — Eikonogenhydrochinonpottasche (Wien. Mitt. **20**. 312). — M. J. Desalmes. Konzentrierter Paramidophenolentwickler (Brit. Journ. of Photogr. **1913**. 415; Eders Jahrb. **28**. 335).

7. Gleichzeitiges Entwickeln und Fixieren.

Bei der Nachprüfung der Valentaschen Versuche über gleichzeitiges Entwickeln und Fixieren mit Pyroentwickler wies Lüppo-Cramer auf die Gefahr des dichroitischen Schleiers und der Pseudosolarisation hin. Die Methode ist mit Erfolg bei der sogenannten Schnellphotographie auf Ferrotypplatten mit Bromsilberkollodium anwendbar. Geeignete Entwickler wurden besprochen (Phot. Ind. **1915**. 37). — Über weitere Versuche in dieser Richtung vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 41. Einige von Mountford angegebene Vorschriften für gleichzeitiges Entwickeln und Fixieren empfahl Lüppo-Cramer für Ferrotypaufnahmen (Phot. Wochenbl. **41**. 117; Phot. f. Alle **1915**. 36). — Die Anwesenheit von Fixiernatron in geringen Mengen während des Entwickelns soll nach H. Schmidt nur dann dichroitischen Schleier verursachen, wenn die Platten während des Fixierens aktinisches Licht erhalten (Phot. Ind. **1916**. 258). — Über die Gegenwart von Fixiernatron beim Entwickeln, vgl. Wien. Mitt. **20**. 44.

8. Verschiedenes.

Eine neue Methode der gleichzeitigen Belichtung und Entwicklung wurde von Bradley vorgeschlagen, nach der nach harten Negativen gut durchgearbeitete Vergrößerungen zu erzielen sind (Phot. Ind. **1915**. 676). — Nach Phot. Chron. (**1916**. 285) besitzen Entwickler, bei denen eine längere Einwirkungsdauer erforderlich ist, wie Hydrochinon, Adurol, Glycin und Brenzkatechin, im allgemeinen auch eine stärkere Deckkraft wie Rapidentwickler. — Anwendung von Weinsteinsäure zum Abstumpfen des Entwicklers vor dem Fixieren (Wien. Mitt. **19**. 343). — Intermittierende Entwicklung für Bromsilberdruck (Brit. Journ. of Phot. **1916**. 220; Phot. Ind. **1916**. 413). — Entwickeln von photomechanischen Platten mit Hydrochinonmetabisulfitätzalkali, Ausbleichen mit Quecksilberchlorid und Schwärzen mit Cyansilber (Brit. Journ. of Phot. **1916**. 209; Phot. Ind. **1916**. 432). — Besprechung verschiedener Entwicklungsmethoden (Phot. Corr. **1916**. 211). — Zusammenstellung gebräuchlicher Kinofilmentwickler (Phot. Corr. **52**. 174). — R. E. Liesegang regte an, die photographischen Entwickler als Pasten in Zinntuben in den Handel zu bringen (Phot. Ind. **1915**. 56).

VIII. Fixieren.

Nach M. Andresen werden drei Phasen des Fixiervorganges unterschieden: 1. Bildung von Silberthiosulfat. 2. Umbildung des Silberthiosulfates in ein Doppelsalz mit einem weiteren Molekül Natriumthiosulfat.

3. Weitere Umbildung dieses Doppelsalzes zu einem in Wasser leicht löslichen Doppelsalze (Phot. Wochenbl. **42**. 179). — A. Sander studierte die Reaktionen einiger Sulfite, Thiosulfate und Polythionate. Berücksichtigt wurde die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf schweflige Säure, Sulfite, Thiosulfate und Polythionate, die Bestimmung von freier schwefliger Säure neben Schwefelsäure und anderen Säuren und die Bestimmung von Polythionat neben Thiosulfat und freiem Schwefeldioxyd (Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. I. 9 u. 273; Chem. Zentralbl. **1915**. II. 456). — Von demselben Autor wurde eine titrimetrische Methode zur Bestimmung von Thiosulfat neben Sulfid empfohlen, beruhend auf dem verschiedenen Verhalten beider Körper gegen Quecksilberchlorid (Chem.-Ztg. **39**. 945; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. I. 157). — Neuere Versuche von W. Piper führten zu folgenden Ergebnissen: Am schnellsten arbeitet eine 40%ige Natriumthiosulfatlösung. Die Temperatur beeinflußt dieses Bad wenig, die Rolle der Temperatur ist dagegen wichtig bei Bädern niedriger und höherer Konzentration. Die Beschleunigung des Fixierens durch Chlorammonium ist sehr abhängig von der Konzentration der Thiosulfatlösung. Der Zusatz von Chlorammonium wirkt bei Bädern sehr hoher Konzentration (14%) sogar verzögernd. Bei Zusatz von Ammoniak liegen die Verhältnisse sehr verwickelt, da Veränderungen in der Konzentration des Natriumthiosulfates, in der Temperatur und in der Menge des zugesetzten Ammoniaks nicht in gleichem Sinne wirken. Der sogenannte „Fixierschleier" wird durch zu starke Bäder oder durch Belichtung während des Fixierens hervorgerufen. Bei Anwendung von Calcium-, Kalium- und Ammoniumthiosulfat ergeben sich andere Konzentrationen für die Optima gegenüber Natriumthiosulfat. Auch die Verwendung der verschiedenen Sulfocyanide erfordert verschiedene Konzentrationen. Durch Mischen von Natriumthiosulfat mit Ammoniumsulfocyanid läßt sich ein brauchbares Schnellfixiersalz herstellen (Phot. Ind. **1915**. 165; Phot. Wochenbl. **1915**. 149). — Nach M. P. Mercier wird bei Anwendung von Ammoniumthiosulfat die Fixiergeschwindigkeit durch Licht nicht herabgedrückt (Phot. Ind. **1915**. 132). — H. Schmidt stellte systematische Versuche über die Verwendung neutraler, saurer und härtender Fixier- und Schnellfixierbäder an (Phot. Chron. **1915**. 41) und untersuchte die Abhängigkeit der Fixierdauer von der Konzentration dieser Bäder (Phot. f. Alle **1914**. 480; Phot. Wochenbl. **1915**. 100). — E. J. Wall, Angaben über zweckmäßiges Fixieren (Photo-Era **1916**. 120; Phot. Ind. **1916**. 336). — A. Lamm, Saure Fixierbäder (Phot. Rundsch. **52**. 223). — Fixierbäder und Schnellfixierbäder im Positivprozeß (Phot. Chron. **1916**. 181). — Verschiedentlich wurde für besondere Fälle ein alkalisches Fixierbad an Stelle des sauren empfohlen, da das letztere bei starker Ausnutzung das spätere Verderben der Platten begünstigt (Brit. Journ. of Phot. **1916**. 489; Phot. Ind. **1916**. 652). — H. Schmidt studierte die Wirkung der grünen und violetten Chromalaunlösung im Fixierbad und fand, daß beim Zusatz zum sauren Fixiernatron die violette Modifikation allmählich in die grüne übergeht, der er eine weniger härtende Wirkung zuschreibt (Phot. Ind. **1915**. 332). — Härtungsfixierbad mit Chromalaun und Bi-

sulfit (Wien. Mitt. **20.** 312 u. 407). — Von G. Smee wurde der Zusatz von Magnesiumsulfat zur Fixiernatronlösung empfohlen, um zu vermeiden, daß das Negativ zu stark angegriffen wird (Brit. Journ. **1914.** 499; Phot. Wochenbl. **41.** 61). — Nach Lüppo-Cramer kann ein magnesiumsulfathaltiges Fixierbad, abgesehen von der bekannten härtenden Wirkung der Sulfate, in chemischer Hinsicht gegenüber den gebräuchlichen Bädern von keiner besonderen Bedeutung sein (Phot. Ind. **1915.** 271; vgl. hierzu auch Phot. Ind. **1915.** 24 und Wien. Mitt. **20.** 436). — Ferrocyankalium bewährte sich nach einer von N. Sulzberger ausgearbeiteten Methode als Fixiermittel (Bildung von Ferrocyansilber) für Auskopier- und Gaslichtpapiere. Ein Vorteil gegenüber Thiosulfat soll in der kürzeren Wässerungszeit liegen (Phot. Rundsch. **52.** 194; Phot. Wochenbl. **42.** 5; Atelier d. Phot. **1915.** 45; Wien. Mitt. **21.** 30). — Eine Kritik der Sulzbergerschen Arbeit findet sich Phot. Corr. **52.** 355. Die zugrunde liegende Beobachtung ist darnach von Talbot im Jahre 1839 gemacht. — R. Ed. Liesegang fixierte Auskopierpapiere mit Thiosinamin. Alkoholzusatz zur wässerigen Lösung ermöglichte die Herstellung haltbarer 10$^0/_0$iger Lösungen (Phot. Rundsch. **52.** 231). — Nach D.R.P. 57^b. 265819 der A.-G. für Buntpapiere und Leimfabrikation in Aschaffenburg wird der Ausnutzungsgrad photographischer Fixierbäder mittels eines emulsionierten Papieres geprüft, dessen Untergrund gefärbt, mit einer Metallschicht versehen oder mit farbigen oder schwarzen Zeichen bedeckt ist (Chem. Zentralbl. **1913.** II. 1638; Eders Jahrb. **28.** 355). — Ausnutzungsgrenzen des neutralen, des bisulfithaltigen und des alaunhaltigen Fixierbades (Atelier d. Phot. **1916.** 47). — Nach im Kodak-Laboratorium angestellten Versuchen über die Entfernung des Fixiernatrons aus photographischen Schichten hängt diese sehr von der Bewegung des Wassers ab. In den Grenzen von 18—21^0 Cels. ist die Geschwindigkeit des Auswässerns von der Temperatur praktisch unabhängig. In fließendem Wasser ist die Schicht in 10 Minuten praktisch frei von Fixiernatron (Phot. Rundsch. **53.** 69). — A. Palme bediente sich bei der Prüfung auf genügendes Auswaschen von Natriumthiosulfat der Quecksilberchloridmethode (Americ. Phot. **15.** 501; Phot. Wochenbl. **1915.** 182; Wien. Mitt. **21.** 95). — Über Eosin als Indikator für genügendes Auswaschen vgl. Wien. Mitt. **20.** 151. — Ferner Joh. Gädicke. Rationelles Auswaschen des Fixiernatrons (Wien. Mitt. **21.** 2). — Auswaschen der Negative (Phot. Chron. **1916.** 181). — Auswaschen von Papierbildern (Atelier d. Phot. **1916.** 56). — Über Fixierstrukturen, die ihre Ursache in zu dicker Schicht oder in zu starker Ausnutzung, geringer Konzentration und niedriger Temperatur des Fixiernatrons haben, machte Lüppo-Cramer nähere Mitteilungen (Phot. Ind. **1916.** 258; Phot. Rundsch. **52.** 5). — Unfixierte Negative werden zwecks späterer Fixierung gegen Tageslicht unempfindlich gemacht durch Behandeln mit bromkaliumhaltiger Alaunlösung, die mit Essigsäure angesäuert ist (Camera Craft **1915.** 64; Phot. Wochenbl. **41.** 64). — Über die bekannte silberlösende Eigenschaft des Fixierbades bei Zutritt von Luft vgl. Bull. of Phot. Nr. 371. 364; Phot. Ind. **1915.** 24.

IX. Verstärken.

1. Quecksilberverstärkung.

Nach Bartlett erhöht ein Chlorbad nach dem Bleichen mit Quecksilberchlorid sehr die Haltbarkeit der Platte (Bull. of Phot. **1916**. Heft 467. 67; Phot. Ind. **1916**. 623; Phot. Rundsch. **53**. 189). — Bennet erhielt eine verschiedenfarbige Quecksilberverstärkung dadurch, daß er die Bilder zunächst in einer Mischung aus Ferricyankalium mit Bromkalium bleichte. Die Konzentration der Salze beeinflußt hierbei die Farbe (Rev. Phot. du Sud-Est **1913**. 748; Phot. Wochenbl. **41**. 29). — Die Verstärkungsmethoden mit Jodquecksilber nach Lumière und Seyewetz einerseits und W. Piper andererseits wurden Phot. Rundsch. **53**. 138 einander gegenüber gestellt. — R. Namias benutzte Jodquecksilber in Natriumsulfit gelöst. Die Behandlung kann nicht wiederholt werden. Die so erhaltene Dichte entspricht etwa derjenigen, die man erhält, wenn man eine doppelte Verstärkung mit Sublimat bei jedesmaliger Schwärzung mit Entwickler anwendet. Sehr große Dichten erhält man bei Bleichung mit Quecksilberchlorid, Schwärzung mit Entwickler und nachfolgendem Jodquecksilberbad (Eders Jahrb. **28**. 105). — Kombinierte Quecksilberverstärkung und Goldtonung für Bromsilberpapiere nach Namias (Phot. Rundsch. **53**. 109). — Verschiedene Arten der Herstellung von Quecksilberjodidlösungen werden beschrieben Brit. Journ. of Phot. **1916**. 230, vgl. auch den Aufsatz von W. Piper, ebenda S. 248; Wien. Mitt. **21**. 247; Phot Corr. **53**. 345. — Quecksilberverstärkung vor dem Fixieren zur Bildung eines feineren Niederschlages und eines sepiabraunen Tones (The Camera **1916**. 60; Phot. Ind. **1916**. 140). — Die Eigenschaften der Quecksilber- und Uranverstärkung und die weitere Verarbeitung der damit behandelten Platten (Brit. Journ. of Phot. **1915**. 570; Phot. Ind. **1915**. 647). — Ansatz für den Jodquecksilberverstärker (Phot. Ind. **1915**. 776). — Der Zusatz eines Tropfens Wasserstoffsuperoxydlösung zur Quecksilberverstärkerlösung zum Zweck der Zerstörung des Thiosulfates soll die Verstärkung beschleunigen und gleichmäßig verlaufen lassen (Camera Craft **1914**. 508; Phot. Wochenbl. **41**. 100). — Weitere für die Haltbarkeit der mit Quecksilber verstärkten Negative erforderlichen Bedingungen wurden Phot. Rundsch. **53**. 133 erörtert. — Einfluß der Oxydationsprodukte des Entwicklers auf die Quecksilberverstärkung (Phot. Rundsch. **52**. 195). — Ungleichmäßigkeiten bei der Quecksilberverstärkung (Phot. Chron. **1915**. 316).

2. Verstärkung durch Bleichen und Wiederentwickeln.

Eine von Desalme angegebene Verstärkung, die darauf beruht, daß das Negativ mit Kupfersulfat und Kochsalz gebleicht und darauf mit zinnsaurem Natrium geschwärzt wird, wurde von Namias weiter ausgearbeitet (Eders Jahrb. **28**. 351). — Verstärkung der mit Kupfersulfatbromkalium gebleichten Negative mit Silbernitratlösung (Phot. Ind. **1915**. 756; Phot. Corr. **53**. 114). — Verstärkung mit Kupferbromid (Phot. Wochenbl. **42**. 54). — Carnegie und Piper wiesen darauf hin, daß

beim Verstärkungsprozeß mit Bleichung und Rückentwicklung das Negativ um so kräftiger wird, je verdünnter die Salzsäurelösung im Bichromatbade ist. Zur Wiederentwicklung eignet sich Amidol (Phot. Rundsch. **53.** 179; Phot. Chron. **1916.** 381). — T. H. Greenall empfahl bei der Chromverstärkung von Diapositiven als Rückentwickler Brenzkatechin, Amidol und Hydrochinon (Phot. Rundsch. **53.** 130; Phot. Corr. **53.** 277). — Abschwächen und Verstärken mit Hilfe der Chromatbleichung beschrieb auf Grund der W. Piperschen Vorschriften H. Hirschstein (Phot. Ind. **1916.** 527). — H. G. Moberly (Bull. of Phot. Philadelphia) beschrieb die Chromverstärkung bei nachfolgender Entwicklung mit Ortol (Phot. Rundsch. **53.** 29). — Verstärkung mittels Bleichung durch ein Chromatsalpetersäurebad und nachfolgender Entwicklung (Wien. Mitt. **20.** 312). — Über Bichromatbleichung und Wiederentwicklung vgl. auch Wien. Mitt. **20.** 511.

3. Verschiedenes.

Versuche von R. E. Crowther über das Chromatverstärkungsverfahren führten zu dem Ergebnis, daß die Verstärkung auf der Bildung des braunen Niederschlages einer kolloiden Chromverbindung beruht, die entweder eine Adsorptionsverbindung von Chromsäure oder eine solche von Bichromat mit basischem Chromhydroyd zu sein scheint (Journ. Soc. Chem. Ind. **35.** 817; Chem. Zentralbl. **1916.** II. 974; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916.** II. 523). — Die Edersche Verstärkungs- und Abschwächungsmethode modifizierte W. Piper durch Anwendung eines stark bromkaliumhaltigen Rodinalstandentwicklers nach dem Bleichen, um eine bessere Überwachung des Wiederentwickelns zu ermöglichen (The Photogr. Journ. of Amer. **1916.** 215; Phot. Ind. **1916.** 575). — Findlay. Der Ozobromprozeß als Verstärkung (Wien. Mitt. **1915.** 47). — R. Ed. Liesegang empfahl von stark unterbelichteten iNegativen über ein Diapositiv ein Duplikatnegativ herzustellen, das mt Hydrochinonnatriumacetat rot entwickelt wird (Phot. f. Alle **1915.** 314; Phot. Wochenbl. **42.** 15). — A. Lux. Verstärkung durch Anwendung der Umkehrmethode bei der Entwicklung (Atelier d. Phot. **1915.** 59). — Metolsilberverstärker mit Gummi arabicum-Zusatz nach Lüppo-Cramer (Wien. Mitt. **21.** 255). — Die bekannte Namiassche Methode der Verstärkung und Abschwächung, beruhend auf dem Schutz der Schatten und Halbtöne durch Vorchlorierung, wurde von O. Mente neu empfohlen (Atelier d. Phot. **1915.** 2). — Neue Photographische Gesellschaft Berlin-Steglitz. Verfahren zum Tonen und Verstärken photographischer Bilder (Österr. Pat. 64817). — Schwefeltonung als Verstärkung für Platten (Wien. Mitt. **1915.** 374).

X. Abschwächen.

1. Direkte Methoden.

Die rein praktischen Versuche Schenkkans bilden eine Ergänzung und in vielen Fällen eine Bestätigung der bekannten Stengerschen Befunde bei der Persulfatabschwächung (Zeitschr. f. Reproduktionstechnik

18. Nr. 8; Phot. Rundsch. **53.** 190). — Der Gebrauch des Persulfatabschwächers (nach Bull. of Phot. Philad.; Phot. Rundsch. **53.** 38). — Abschwächen mit essigsaurer Permanganatlösung nach Namias (Phot. Ind. **1916.** 380). — Nach N. Deck wirken Mischungen von Permanganat mit Persulfat proportional abschwächend. Die plötzlich einsetzende Wirkung des Persulfates wird vermieden und die Lösung ist weniger empfindlich gegen Störungen in der Schicht infolge Härtung und Fixiernatrongehalt (Phot. Rundsch. **53.** 236; Phot. Ind. **1916.** 641 u. 763; Photo Era **1916.** 113). — Ferrioxalatabschwächer für Bromsilber- und Gaslichtpapiere (Phot. Chron. **1915.** 243). — Nach Forestier eignet sich eine frisch hergestellte Mischung von Ammoniumkupferchlorid mit Fixiernatron für lokale Abschwächung (Zentralbl. f. Röntgenstrahlen **1915.** 308). — Abschwächung durch ein Chromatsalpetersäurebad (Wien. Mitt. **20.** 312). — Nach A. Schuller ist die Eigenschaft des Hakopapieres, hart zu kopieren, darauf zurückzuführen, daß das Bild infolge der Anwesenheit von vanadinsauren Salzen während des Fixierens in der Schicht abgeschwächt wird (Phot. Rundsch. **50.** 285; Eders Jahrb. **28.** 363). — D. Ireland empfiehlt die Überführung photographischer Negative in Eisenblaubilder zum Zwecke der Kontrastverminderung (Amateur Photographer **1913.** 358; Eders Jahrb. **28.** 351). — Die im Brit. Journ. of Phot. **1916.** 511 (vgl. auch Phot. Ind. **1916.** 763) empfohlene Abschwächungsmethode mit Hypochlorit scheint auf einer mechanischen Bearbeitung der von Hypochlorit angegriffenen Gelatineschicht zu beruhen. — Odlard gab an, daß mit Schwefel getonte Bilder der Abschwächung mit saurem Kaliumpermanganat zugänglich sind, wobei die Abschwächung mit Thiosulfat unterbrochen werden kann (Camera Craft **1915.** 464; Phot. Wochenbl. **42.** 69).

2. Indirekte Methoden.

Durch teilweises Bleichen in Kupfersulfatchlornatriumlösung, Lösen des übrig gebliebenen Silbers in Permanganat und Entwicklen des Chlorsilbers erreichte R. Namias eine Abschwächung, die das Bild weicher macht (Phot. Wochenbl. **41.** 30; vgl. hierzu auch die Arbeiten von Blake Smith: Brit. Journ. of Phot. **1916.** 115; Phot. Corr. **53.** 344). Kontrastreiche Negative mildert R. Namias, indem er chloriert, oberflächlich entwickelt und das tieferliegende Chlorsilber in Natriumsulfit fixiert. Auf diesem Wege werden nur die Lichter abgeschwächt, während die an der Schichtoberfläche liegenden Halbtöne in den Schatten erhalten bleiben (Eders Jahrb. **28.** 99; Bull. Franç. **1914.** 100; Phot. Wochenbl. **41.** 13). — Auch in Wien. Mitt. **20.** 45 wird die Abschwächung kontrastreicher Negative durch oberflächliche Chlorkupferbleichung, Herauslösen der nicht chlorierten Bildsubstanz mit Persulfat und nachträgliche Entwicklung empfohlen. — Das Ausgleichen von Tonwerten zu dicht entwickelter Platten wird nach dem Verfahren von P. H. Palmer durch Ausbleichen mit Kupfersulfatkaliumbromid, und durch nachfolgendes Entwickeln und Fixieren erreicht (Phot Ind. **1915.** 756). — Auch O. Kühn erzielt durch Bleichen in Kupferbromid und Wieder-

entwickeln einen persulfatartigen Effekt (Wien. Mitt. **21.** 219). — Verschiedene Vorschriften über Abschwächung durch Ausbleichen in Kupfersulfat, Kochsalz und Wiederentwickeln finden sich Wien. Mitt. **20.** 119; Phot. Chron. **1915.** 182; Phot. Ind. **1915.** 305. — Getrennte Abschwächung durch Bleichen und nachfolgendes Fixieren für Bromsilberdrucke wurde Phot. Rundsch. **51.** 214; Camera Craft **15.** 378; Phot. Wochenbl. **42.** 22 empfohlen. — L. Helf erzielte eine persulfatartige Wirkung zu harter Negative dadurch, daß er das mit Bichromat sensibilisierte Negativ von der Schichtseite her bis zu einem gewissen Grade belichtete. Es soll hierbei durch die Lichtwirkung vorzugsweise eine Gerbung der an der Oberfläche liegenden, wenig gedeckten Bildteile eintreten, wodurch diese gegen eine nachfolgende Behandlung mit Farmerschen Abschwächer geschützt werden. Lüppo-Cramer wies aber darauf hin, daß nach Howard-Farmer die Imprägnierung einer silberhaltigen Gelatineschicht mit Bichromat auch bei Lichtausschluß eine vollkommene Gerbung gerade der silberhaltigen Stellen zur Folge hat. Auch die von L. Helf angenommene Wirkung einer Gerbung auf die Diffusion beim Behandeln mit Abschwächer hält Lüppo-Cramer für überschätzt (Phot. Ind. **1915.** 350 u. 375). — Das von A. Verständig veröffentlichte Verfahren beruht nach O. Mente darauf, daß das Negativ mit Bichromat sensibilisiert, von der Glasseite her belichtet und mit Farmerscher Lösung behandelt wird. Die gehärteten Lichter des Negativs stoßen diese Lösung ab und bleiben bestehen. Es wird ein persulfatartiger Effekt erreicht (Atelier d. Phot. **1915.** 4). — In Brit. Journ. of Phot. **1916.** 113 werden verschiedene bekannte Abschwächungsmethoden im Zusammenhang besprochen, u. a. die Wirkung des Natriumchloridzusatzes zu Farmers Lösung und Ammoniumpersulfat-Abschwächer und verschiedene Persulfateffekte, die mit Eisen- und Ammoniumsulfocyanidabschwächer und mit Farmers Lösung zu erreichen sind (nach Phot. Ind. **1916.** 514).

XI. Sensitometrie, Schwärzungsmessung und Photometrie.

1. Sensitometrie.

Eingehende Versuche J. Rhedens ergaben, daß durch angemessene Vorbelichtung Lichteindrücke sichtbar gemacht werden können, die sehr bedeutend unter dem Schwellenwerte liegen. Die größte Leistungsfähigkeit der Platte in bezug auf die Wiedergabe lichtschwacher Details tritt bei einer Vorbelichtung ein, die etwa dreimal größer wie der Schwellenwert ist. Durch eine derartig abgestimmte Vorbelichtung kann die Leistungsfähigkeit der Emulsion um 3—4 Scheinergrade erhöht werden (Zeitschr. f. wiss. Phot. **16.** 33). — Jolly fand, daß Temperaturschwankungen die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine beeinflussen, ohne aber dabei eine Gesetzmäßigkeit feststellen zu können. Bei sehr starker Temperaturerniedrigung wird die Farbenempfindlichkeit für Blau und Violett schwach, für Grün, Gelb und Orange stark in negativem Sinne beeinflußt. Die angewandten Temperaturunterschiede kommen praktisch nicht in Frage (Bull. of Phot. Philadelphia Nr. **436.** 713; Phot. Rundsch.

53. 108; Phot. Ind. 1916. 337). — H. Schmidt veränderte die Temperatur photographischer Platten während der Belichtung zwischen $+60^0$ und -42^0 C. und konnte kaum eine Empfindlichkeitsschwankung beobachten. Das Resultat ist für Aufnahmen aus Flugzeugen bemerkenswert (Phot. Ind. 1915. 332; Phot. Rundsch. 52. 161; Phot. Corr. 53. 212). — In teilweisem Widerspruch hierzu stehen die Angaben von R. J. Wallace, der die Plattenempfindlichkeit bei Feuchtigkeit, übertriebener Hitze und Kälte studierte. In destilliertes Wasser getauchte Platten haben eine Empfindlichkeit von 0,517 der trockenen. Zwischen 50^0 und 100^0 C. tritt zunehmender Schleier auf. Von 0—20 Kältegraden fällt die relative Empfindlichkeit langsam bis auf 45 $^0/_0$ (Bull. Soc. Franç. 14. 103; Phot. Wochenbl. 41. 13). — A. Odencrantz unterschied bei den verschiedenen Systemen der Sensitometrie: kontinuierliche Zeitskalen, kontinuierliche Intensitätsskalen, intermittente Zeitskalen und intermittente Intensitätsskalen. Die Fehlerquellen dieser verschiedenen Systeme wurden einzeln diskutiert (Zeitschr. f. wiss. Phot. 16. 69). — K. Schrott empfahl einen Empfindlichkeitssucher nach metrischen Maßen. Es werden nach einer einfachen, genau beschriebenen Methode auf den Platten keilförmig geschwärzte Flächen erzeugt, die auf Ausdehnung und Dichte hin ausgewertet werden (Zeitschr. f. wiss. Phot. 14. 223; Phot. Ind. 1915. 269). — Von K. Schrott wurde ferner angeregt, die Plattenempfindlichkeit allgemein auf Meter-Sekunden-Hefnerkerzen zurückzuführen (Atelier d. Phot. 1915. 38). — Eine mehr den praktischen Zwecken angepaßte Empfindlichkeitsbestimmung schlägt E. Stenger vor. Der Angabe in Scheinergraden zieht er den Vergleich von Scheinerskalenfeldern des geradlinigen Abschnittes der Gradationskurve vor, da dieser mit der empirischen Bestimmung auf rein praktischem Wege besser übereinstimme. Der Vergleich der Skalenfelder des geradlinigen Abschnittes wird nach einer Kopiermethode ausgeführt (Eders Jahrb. 28. 112). — Eine Abänderung des Scheinerschen Sensitometers nach K. Kieser ermöglicht die gleichzeitige Prüfung von acht Versuchsstreifen. Die Belichtung wird bei feststehender Scheibe und rotierenden Kassetten vorgenommen. Die Versuchsanordnung wurde zur Selbstherstellung angegeben (Phot. Corr. 53. 149). — Die von H. Lux bei seinen Untersuchungen der künstlichen Lichtquelle mittels Sektorenphotometers getroffenen Versuchsanordnungen sind auch für die Sensitometrie photographischer Platten von großem Interesse (Phot. Corr. 52. 303). — Eine neue Tabelle und Formeln zur Umrechnung verschiedener Sensitometriesysteme wurden von K. Karpinsky angegeben. Dabei wird als einheitliche Empfindlichkeitsbezeichnung die zehnfache relative Lichtempfindlichkeit als „Eder-Grade" vorgeschlagen (Wien. Mitt. 21. 119). — Von A. Schuller wurden weitere Bestimmungen der Lichtempfindlichkeit und Gradation an Auskopierpapieren ausgeführt (Phot. Rundsch. 50. 279; Eders Jahrb. 28. 363). — A. Cobenzl benutzt für die einfache vergleichende Bestimmung der Lichtempfindlichkeit eine Testplatte, deren Herstellung er beschreibt (Atelier 1915. 61).

2. Schwärzungsmessung.

E. Kron ging bei seinen Untersuchungen über den weiteren Ausbau des Schwarzschildschen Gesetzes von den Kurven konstanter Schwärzung aus. Als einfacher mathematischer Ausdruck für das Schwärzungsgesetz wird die Formel $S = \chi(s)$; $s = t\psi(J)$ aufgestellt, wobei ψ eine für jede Plattensorte charakteristische Funktion bedeuten und s als Maß der latenten Schwärzung aufgefaßt werden kann. Besonderes Interesse verdienen in dieser Arbeit die Hinweise auf photographisch-photometrische Meßmethoden (Eders Jahrb. **28**. 6). — Bei weiteren Versuchen über den Einfluß der Wellenlänge des Lichtes auf den Verlauf der Schwärzungskurve stellte E. Kron fest, daß für die Schwarzschildsche Regel $S = \varphi(J \cdot t^n)$ der Exponent von der Wellenlänge zwischen 490 und 390 $\mu\mu$ unabhängig ist (Publ. d. Astrophysik. Observatoriums zu Potsdam 1913. **67**. 6). — F. Renwick zeigte eine Methode, nach der es möglich ist, nach dem Studium einer auf Glas aufgetragenen Emulsion zu bestimmen, welche Tonabstufungen dieselben auf rein weißem Papier ergeben wird. Er konstruierte die Kurve, die das Verhältnis der Kontaktdichtigkeit zur Reflexionsdichtigkeit einer Emulsion anzeigt. Mit Hilfe derselben kann die Kopierkurve entworfen werden, die irgendeine auf weißem Barytpapier ausgebreitete Emulsion ergeben wird, unter der Voraussetzung, daß der Verlauf ihrer gewöhnlichen bis zu einer Dichte von ungefähr 1,2—1,3 sich erstreckenden charakteristischen Kurve bekannt ist (Eders Jahrb. **28**. 122). — Derselbe Forscher prüfte die Schwärzungsdifferenzen, die sich beim Messen der Dichte eines Silberbildes einmal im durchfallenden Lichte und sodann in optischem Kontakt oder mit Luftzwischenschichten, auf eine Opalplatte gepreßt, ergeben (Brit. Journ. of Phot. **53**. 203). — E. J. Wall wies auf die Ablesungsfehler hin, die sich bei der Prüfung von Entwicklungspapieren nach der Scheinerschen Methode und der Auswertung der Dichtigkeiten nach Martens ergeben, und empfahl für diesen Zweck das Prinzip von Claudets Photographometer (Eders Jahrb. **28**. 129). — Von E. Goldberg wurde eine einfache Umänderung des Martensschen Schwärzungsmessers beschrieben, die gestattet, eine starke, rein diffuse Beleuchtung zu erzielen, so daß noch Dichten bis 3,0 ohne Schwierigkeiten gemessen werden können. Die Abänderung besteht in dem Ersatz eines im Inneren des Tisches befindlichen Prismas durch eine kleine Glühlampe und der zur Beleuchtung dienenden Mattscheibe in dem äußeren Tubus durch ein Stück weißes Papier (Hauptvers. d. Ver. Deutsch. Chem. Leipzig 1916; Phot. Ind. **1916**. 666). — Über die Dichtebestimmung photographischer Platten mit Hilfe des Mikrophotometers von H. Buisson und Ch. Fabry wurde berichtet Ann. d. Phys. **37**. 1203; Compt. rend. **156**. 389; Eders Jahrb. **28**. 323. Die Dichte der auszumessenden Platte wird durch Verschieben eines photographischen Keiles verglichen. — Das von P. P. Koch angegebene registrierende Mikrophotometer (Ann. d. Phys. **39**. 705) wurde von A. Callier beschrieben (Brit. Journ. of Phot. **1913**. 951). — Der nach den Angaben von L. Bloch bei Fr. Schmidt und Haensch in Berlin hergestellte Farbmesser hat auch für die Dichte-

bestimmung photographischer Platten und Papiere in Schwarz-Weiß, und Bunttechnik Interesse (Phot. Corr. **53.** 390). — J. Pennarz. Vorrichtung zum oberflächlichen Schätzen der Dichte von Negativen durch Vergleich mit einem Musternegativ (D.R.P. 290514). — R. Leumann. Vorrichtung zum Bestimmen der Dichte photographischer Negative (Öster. Pat. 60305). — B. Fessenkoff. Über das Gesetz der Lichtreflexion durch matte Flächen (Compt. rend. **158.** 1271). — In seinen Leitsätzen zur Herstellung eines rationellen Farbatlasses unterscheidet W. Ostwald an jeder vorgelegten Farbe die drei Bestimmungsstücke Helligkeit, Farbton und Reinheit. Jede Farbe ist durch eine Gruppe von 3 Buchstaben (He, Fa, R) zu bezeichnen. Farbe, Ausgiebigkeit und Deckkraft werden von der Korngröße beeinflußt. Die Ausführungen berühren auch die Theorie der Schwärzungsmessung photographischer Platten (Zeitschr. f. angew. Chem. **28.** 182; Kolloid-Zeitschr. **16.** 1). — Vgl. auch L. Bloch. Die Körperfarben in zahlenmäßiger, graphischer Darstellung (Journ. f. Gasbeleuchtung **58.** 171).

3. Photometrie.

Nach neueren Versuchen J. M. Eders kommt den reinen Quecksilbersalzen in Form des Quecksilberchlorid-Ammoniumoxalatgemisches eine namhafte, bei starken Lichtquellen zur Aktinometrie der ultravioletten Strahlen gut verwertbare Lichtempfindlichkeit zu, die nicht durch die Abwesenheit von Ferrisalzen verursacht, sondern der Lichtempfindlichkeit der Quecksilbersalze an und für sich zuzuschreiben ist (Eders Jahrb. **28.** 60; Phot. Corr. **52.** 101). — Auch Quecksilberjodid zeigt bei Abwesenheit von Eisen die ihm eigentümliche, bekannte Lichtempfindlichkeit. — Steadman legte seinem System der Photometrie diejenige Lichtempfindlichkeit zu Grunde, die bei Verwendung der Öffnung 1 und bei einer Exposition von 60 Sekunden eine lichtempfindliche Substanz eben noch sichtbar beeinflußt. Diese Einheit nannte er Aktino. Die in dieser Definition fehlende Umgrenzung des lichtempfindlichen Körpers führte zur Diskussion der charakteristischen Kurve, der Latitude, des Entwicklungsfaktors und des Gesetzes von dem konstanten Verhältnis der Dichtigkeiten, die z. T. an ältere bekannte Arbeiten anschließt (Aus der Sitzung der Amerik. Beleuchtungstechn. Gesellschaft nach Phot. Ind. **1915.** 144). — Das Verfahren von A. E. Weber bei der Anwendung eines rotierenden Sektors zur Photometrie eignet sich besonders für ultraviolettes Licht. Für sehr geringe Lichtintensitäten ist die Methode ungeeignet. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist es möglich, durch wenige Aufnahmen auf eine Platte die zur Photometrie ganzer Spektra erforderlichen Daten zu erhalten (Ann. d. Phys. **45.** 801; Chem. Zentralbl. **1915.** I. 116). — Die für Kopierzwecke gebräuchlichen Photometer von Talbot-Sawyer, Vogel, Wynne und Hochheimer wurden beschrieben und aufeinander bezogen in Phot. Rundsch. **52.** 174. — Von Baillaud wurde die Methode der Farbenskala bei der photographischen Photometerie nach Ausführung und Genauigkeit untersucht (Ann. d. Phys. **5,** 131). — Die Grundlagen der objektiven Photometrie

wurden in ausführlichen Darlegungen besprochen von H. E. Ives (Phot. Ind. **1916**. 5). — Vgl. ferner: F. P. Defregger. Über ein von H. Th. Simon angegebenes Spektralphotometer für Ultraviolett (J. A. Barth, Leipzig). — Fr. Eckert und R. Pummerer. Photographische Spektralphotometrie der Absorptionsspektren von Farbstoffen (Zeitschr. f. physik. Chem. **87**. 599).

XII. Optische Sensibilisierung.

1. Theorie der Sensibilisierung.

Nach K. Mees gilt wie für den photoelektrischen Effekt so auch für Bromsilberemulsionen, daß das Licht eine Schwingungszahl oberhalb eines gewissen kritischen Wertes haben muß, wenn überhaupt eine Wirkung eintreten soll. Die Anpassung der Emulsion an andere Werte geschieht mittels der Sensibilisierung (Phot. Ind. **1915**. 297). — Eine weitere Reihe von Aufklärungen über die Theorie der Sensibilisierung verdanken wir den kolloidchemischen Studien Lüppo-Cramers. Die Ursache der Schleierbildung durch Farbstoffe einwandfrei festzustellen, ist noch nicht gelungen. Der genannte Forscher wies auf die Möglichkeit hin, daß die Koagulation des kolloiden Silbers durch basische Farbstoffe (wie Isocyanine) dabei eine Rolle spiele. Als praktische Folgerung aus den eingehenden Untersuchungen ergab sich die Forderung, zur Vermeidung des Schleiers bei der Herstellung von Isocyaninbadeplatten ein Übermaß von Farbstoffen und ausgedehntes Baden zu vermeiden. Als Entwickler sind saurer Amidolentwickler und Metolsoda zu bevorzugen. Für langsame Hervorrufung kommen Glycin und Pyrogallol in Betracht (Phot. Rundsch. **53**. 221). — Saurer Amidolentwickler zerstört im ersten Entwicklungsstadium nicht die Sensibilisierung, sondern drückt gegenüber anderen Entwicklern nur die Gesamtempfindlichkeit besonders stark herab (Phot. Rundsch. **53**. 118). — Im weiteren Verlaufe seiner Studien über die Verschleierung panchromatischer Platten durch Bisulfit glaubt Lüppo-Cramer annehmen zu dürfen, daß Bisulfit auf die Reduktionskeime in der Schicht unter Bildung von Silberbisulfit chemisch einwirkt, dessen Reduktion durch die Isocyanine beschleunigt wird. Diese Beschleunigung wird durch Bildung des Liesegangschen A-Silbers erklärt. Im Zusammenhange hiermit wurde die Bekämpfung der Schleierbildung durch Cyanine mittels Zusatzsensibilisatoren nach H. W. Vogel und A. Miethe besprochen (Phot. Ind. **1916**. 410). — Die Orthochromasie, welche bei den mit Nitrit präparierten feinkörniger Schichten auftritt, wurde auf den Bequerel-Effekt zurückgeführt. Bei direktem Kopieren bildet sich in der Schicht während des ersten Belichtungsstadiums kolloides Silber, und damit ein hervorragender optischer Sensibilisator. Auf Grund früherer Arbeiten wurde auf die große Bedeutung der Feinkörnigkeit und der Gegenwart eines Halogenabsorbens für das Zustandekommen dieses Effektes hingewiesen (Phot. Ind. **1915**. 595). — Die Überlegenheit der Badeplatten über die in der Emulsion gefärbten Platten wurde dadurch erklärt, daß durch das Baden auch die in der Schicht vor-

handenen und der Sensibilisierung schädlichen Haloidsalze entfernt werden. Der reifungswidrige Einfluß der Eosine ist eine Folge der Bildung von Schutzkolloiden. Durch die Gegenwart von Ammoniak in den Sensibilisierungsbädern erfährt das Bromsilber an seiner Kornoberfläche eine Erhöhung seiner Löslichkeit, die eine Anfärbung des Kornes begünstigt. Die Anwesenheit von Rhodansalzen und Sulfit wirkt in entgegengesetztem Sinne. Die Schleierbildung erweist sich abhängig vom Charakter des Farbstoffes (Grad der Schutzwirkung) und dem Reifungsgrade der Emulsion (Phot. Ind. **1916.** 79). — Gleichzeitige Anwessenheit von Sulfit, besonders bei Amidol, hebt die verschleiernde Wirkung eines Gemisches von Sulfit und panchromatisch sensibilisierenden Farbstoff (Cyanin) auf. Es zeigte sich ferner, daß der Gehalt des Amidolentwicklers an saurem Bisulfit die optische Sensibilisierung an sich nicht zerstört, vielmehr setzt gerade diese Entwicklerlösung nach Art aller Halogenabsorbentien die Empfindlichkeit des Bromsilbers gegen alle Lichtgattungen herab (Phot. Ind. **1916.** 323; Phot. Corr. **53.** 379). — Die Verminderung der optischen Sensibilisierung durch überschüssige Haloidsalze in Bromsilberkollodium beruht auf einer Herabsetzung der Allgemeinempfindlichkeit. Die Empfindlichkeit vermindert sich bei mehrstündigem Stehen unter Kornvergröberung, was sehr bemerkenswert ist (Kolloid-Zeitschr. **18.** 18; Chem. Zentralbl. **1916.** I. 916). — Die Versuchsergebnisse M. Volmers über die Abhängigkeit des lichtelektrischen Leitvermögens von der Wellenlänge am roten Quecksilberjodid stimmen qualitativ mit den Befunden Lüppo-Cramers über die spektrale Verteilung der photochemischen Empfindlichkeit von Quecksilberjodidemulsionen überein (Zeitschr. f. wiss. Phot. **16.** 152). — Es gelang Lüppo-Cramer nicht, eine optische Sensibilisierung des Bromsilbers durch Anfärben mit Berliner Blau festzustellen (Kolloid-Zeitschr. **17.** 139).

2. Sensibilisatoren.

Neue Versuche J. M. Eders lassen erkennen, daß für Rot bis Infrarot das ammoniakalische Dicyanin A und auch Dicyanin am wirksamsten ist. Mit ammoniakalischem Dicyanin wird ein breiteres Band erhalten, das nicht ganz so weit nach Infrarot, aber weiter nach Orange zu reicht. Von der Grenze des Infrarot und Dunkelrot bis über Gelb wirkt Pinachromblau günstig. Pinaverdol ist ein guter Sensibilisator von Gelb über Grün im Anschluß an Blau und Violett. Diese Kombination erschließt das ganze sichtbare Spektrum einschließlich des Infrarot, bis λ 850 oder 890 $\mu\mu$. In der Originalarbeit sind weitgehende Angaben gemacht (Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien II^a. **123.** 23 und **124.** 10 S.; Chem. Zentralbl. **1915.** I, 1046 u. II. 870; Fortschr. d. Chem. **12.** 19; Phot. Corr. **52.** 271). — Von J. M. Eder wurden auch die sensibilisierenden Wirkungen alkoholischer Extrakte von Pflanzenfarbstoffen auf Bromsilberkollodium untersucht. Geprüft wurden Efeu, wilder Wein, Rote Rüben, Roter Phlox, Schwarze Ribiseln, Heidelbeeren, Hollunderbeeren, Kurkuma, Alkanna, Roter Fliegenschwamm, Roter Täubling. Die Sensibilisierungsmaxima können zur Charakterisierung der Pflanzen-

farbstoffe dienen (Phot. Corr. **53.** 118; Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien II^a. **124.** 16 S.; Chem. Zentralbl. **1916.** I. 888). — E. König wies auf die besonders gute Eignung der ungereiften Emulsionen für die Sensibilisierung hin, sowie darauf, daß sich Koch- und Ammoniakemulsionen gleich gut mit Cyaninen sensibilisieren lassen, während die Kochemulsionen von den Ammoniakemulsionen nach der Sensibilisierung mit Eosinen an Farbenempfindlichkeit weit übertroffen werden. Dieser Effekt ist mit der sauren bzw. basischen Natur der Farbstoffe in Beziehung zu bringen (Phot. Rundsch. **52.** 125). — Derselbe Forscher unterwarf die von E. Bing in seiner Inauguraldissertation (Techn. Hochschule Berlin) als neu bezeichneten Isocyanine (vgl. mein Referat, diese Zeitschr. **15.** 88) einer Kritik und stellte deren Idensität mit den bereits bekannten Isocyaninen fest (Phot. Corr. **52.** 298 und **53.** 162). — Über die Anwendung von Dicyanin als Rotsensibilisator vgl. Wien. Mitt. **20.** 86. — Die Eigenschaft der infraroten Strahlen, durch die Atmosphäre kaum zerstreut oder geschwächt zu werden, wurde von G. Michaud und J. F. Tristan benutzt, um mit Hilfe dieser Strahlen Fernaufnahmen über 13—25 Kilometer herzustellen. Sie arbeiteten mit einem Filter, das alle kurzwelligen Strahlen abblendete und fanden in Alizarinblau S in Verbindung mit Silbernitrat einen vorzüglichen Infrarotsensibilisator (Phot. Ind. **1915.** 371; Phot. Corr. **52.** 326; Phot. Wochenbl. **41.** 166; Phot. Rundsch. **52.** 143). — Bei nassen Kollodiumplatten hat sich nach den Angaben von Wilkinson Orthochrom sehr gut bewährt (Eders Jahrb. **28.** 329). — Fluorescein, Eosin, Erythrosin und Rose bengale zeigen nach Masson und Faucon im sichtbaren Spektrum eine breite Absorptionsbande, die sich in der genannten Reihenfolge bei den Farbstoffen nach Rot hin verschiebt. Im Ultraviolett zeigt Fluorescein drei, Eosin eine Bande, während die beiden anderen Sensibilisatoren eine zunehmende Absorption ohne Banden zeigen (Bull. soc. chim. **13.** 217; Ann. d. Phys. Beibl. **37.** 1198). — Untersuchungen von P. A. Dangcard über die Wirkung des Lichtes auf Farbstoffgemische, z. B. von Pinaverdol mit Chlorophyll, führten zu dem Ergebnisse, daß in diesem Falle das Pinaverdol durch die von Chlorophyll absorbierte Energie zersetzt wird (Eders Jahrb. **28.** 268). — In seiner Monographie: „Die orthochromatische Platte und ihre Verwendung" besprach H. Beck die Eigenschaften und die Anwendungsmöglichkeiten orthochromatischer Emulsionen (W. Knapp, Halle a. d. Saale). — Nach Brown bietet die Benutzung panchromatischer Platten bei Anwendung eines Gelbfilters gegenüber der Verwendung gewöhnlicher Platten auch bei der Aufnahme monochromatischer Objekte erhebliche Vorteile (Phot. Ind. **1915.** 296). — Praktische Hinweise auf die Herstellung sensibilisierter Badeplatten finden sich Phot. Corr. **53.** 104 und Phot. Rundsch. **53.** 126. — Vgl. ferner P. Hanneke. Zur Photographie mit farbenempfindlichen Platten (Phot. Rundsch. **52.** 167) und die Mitteilungen über die Anwendung panchromatischer Platten bei der Gemäldereproduktion (Phot. Chron. **1916.** 285).

3. Spektrographie.

Ein neuer lichtstarker Spektrograph für das sichtbare Spektrum, der von C. Leiß (Phys. Zeitschr. **14**. 973) beschrieben ist, wurde mit bereits in Gebrauch befindlichen Spektrographen von J. M. Eder verglichen (Eders Jahrb. **28**. 295). — Bei dem von D. A. Goldhammer beschriebenen neuen Verfahren für Spektral- und Polarisationsphotometrie der photographisch wirksamen Strahlen wird das Aufsuchen der Stellen gleicher Helligkeit von Interferenzstreifen und die Bestimmung der Phasendifferenz an diesen besonders berücksichtigt (Phot. Zeitschr. **14**. 388). — Über das von H. Th. Simon angegebene Spektralphotometer für Ultraviolett hat F. P. Defregger berichtet (Diss. Leipzig 1913). — P. P. Koch benutzte für seine Messungen der Lichtintensität von Spektrallinien das Hartmannsche, später sein Photometer (Ann. d. Phys. **39**. 705, s. S. 229). — A. Lux beschrieb die Herstellung einer Farbtafel zur Prüfung ortho- und panchromatischer Platten, die Handhabung der Filter und die Wiedergabe der Farbwerte bei Tageslicht und künstlichem Licht unter Berücksichtigung von Blitzlicht, elektrischem Licht, Gasglühlicht, Quecksilberdampf- und Petroleumlicht. Die beigefügten Farbtafeln sind zu bemerken (Atelier d. Phot. **1915**. 20). — Unter Zugrundelegung älterer Arbeiten besprach K. Frank die Wirkungen der einzelnen Spektralfarben auf die verschiedenen lichtempfindlichen Schichten (Phot. Corr. **53**. 303). — Das unterschiedliche Verhalten von Auge und Platte gegenüber den verschiedenen Spektralfarben ist nach C. W. Piper wesentlich durch die Farbmüdigkeit des Auges bedingt (Phot. Ind. **1915**. 768). — R. W. Wood. Vernickelte Glasspiegel zur Photographie des Ultraviolett (Astrophysical Journ. **1915**. 365; Phot. Corr. **53**. 79). — Geätzte Glasskalen zur Orientierung von Spektrogrammen wurden von E. Goldstein empfohlen (Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **13**. 419). — Nach demselben Forscher läßt sich die farbige Projektion von Spektrogrammen durch Hinterlegen der Negative mit einer kolorierten Glastafel erreichen (Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **13**. 423).

4. Künstliches Licht.

Für kontinuierliche Spektra im Ultraviolett empfahl J. M. Eder das Funkenspektrum des Tantals (Eders Jahrb. **28**. 300) und V. Henri eine Lichtquelle, die er durch Überspringenlassen von Funken hoher Frequenz zwischen Aluminiumelektroden unter Wasser erhielt (Phys. Zeitschr. **14**. 516; Ebers Jahrb. **28**. 300). — Nach Feststellungen von E. König ist die Wirkung des Magnesiumlichtes im Gelb bei Aufnahmen auf panchromatischen (Pinachromviolett)-Platten die gleiche wie die des Tageslichtes bei Gelbfilteranwendung. Eine sogenannte Sensibilisierung des Magnesiumpulvers durch flammenfärbende Substanzen hält E. König deshalb für überflüssig (Phot. Rundsch. **52**. 125). — Ein spektralreines, rauch- und geruchloses Blitzlichtpulver wird nach E. Wedekind durch Mischen der fein verteilten Metalle seltener Erden (Zirkonium, Thorium, Titan) mit den zugehörigen Nitraten und Perchloraten erhalten (D.R.P. 293998

Kl. 78^d; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II, 438). — W. Karpinsky gab eine graphische Darstellung zur Bestimmung der erforderlichen Menge Blitzlichtpulver bei gegebener Belichtungszeit, Blendenöffnung und Plattenempfindlichkeit (Wien. Mitt. **20**. 361). — A. Lux untersuchte an praktischen Beispielen die Bedeutung des gelben Effektkohlenlichtes und des panchromatischen Blitzlichtes in der Porträtphotographie (Phot. Corr. **52**. 282). — Die Methoden der Kinematographie fliegender Geschosse mit besonderer Berücksichtigung des Crantzschen Verfahrens bei Benutzung einer elektrischen Funkenstrecke als Lichtquelle besprach W. Thielemann (Phot. Ind. **1915**. 72). — Ausschließlich ultraviolettes Licht oder kombinierte ultraviolette und sichtbare Beleuchtung wurde von G. Kögel für die Aufnahme von Palimpsesten empfohlen, wobei die Anwendung von Quarz- oder Flußspatobjektiven vorausgesetzt wird (D.R.P. 283 207). — Die Wirkungsgrade der verschiedenen Lichtquellen auf gewöhnliche, orthochromatische und panchromatische Platten wurden von L. A. Jones, M. B. Hoddson und K. Huse studiert und die gefundenen Werte tabellarisch zusammengestellt (Phot. Ind. **1915**. 754). Erwähnt seien noch die Diskussionen von Lux, Gehlhoff, Bloch und Weinert über die künstlichen Lichtquellen in der Photographie und die Beiträge M. v. Piranis zur Photometrie verschiedenfarbiger Lichtquellen. (Deutsche Beleuchtungs-Gesellschaft, Berlin; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. III. 319).

XIII. Lichtfilter.

1. Gelbfilter.

Der farbenrichtige Effekt kommt bei orthochromatischen Platten, die ein Gelbfilter in der Schicht enthalten, nach Lüppo-Cramer nur dann zur höchsten Steigerung, wenn neben ausreichender Belichtung auch eine bis in die Tiefe der Schicht reichende Entwicklung zur Anwendung kommt (Phot. Rundschr. **52**. 225; Phot. Wochenbl. **42**. 5). — Die Verwendung der Gelbscheibe im Auskopierprozeß kann, wie Lüppo-Cramer zeigte, zu schleierigen Kopien führen, wenn die Schichten bereits latente, chemische Reduktionskeime enthalten, die aus kolloidem Silber innerhalb des Chlorsilberkornes bestehen und als optische Sensibilisatoren wirken (Phot. Rundsch. **52**. 103). — Von M. Gompel und V. Henri wurde die Absorption der ultravioletten Strahlen durch Alkaloide der Morphingruppe und durch das Phenanthren untersucht (Compt. rend. **157**. 1422; Eders Jahrb. **28**. 240). — Eine kritische Betrachtung über Gelbscheibenwirkung stellte Joé bei seinen Untersuchungen über gewöhnliche und orthochromatische Platten an (Phot. Wochenbl. **42**. 129). — Vgl. ferner M. Kellner. Gelbscheiben und deren Verwendung bei farbenempfindlichen Platten (Verl. K. Sill, Augsburg). — Über die Anwendung des Gelbfilters bei orthochromatischen Platten für verschiedene Expositionszeiten und korrekte Helligkeitswiedergabe (Phot. Chron. **19**. 282). — Über die Anwendung farbenrichtiger Platten bei Gelbfilterwirkung (Phot. Wochenbl. **42**. 104).

2. Schutzfilter.

H. Hartridge empfiehlt kombinierte Filter aus Malachitgrün und Pikrinsäure für Dunkelkammerlicht. Durchgelassen werden komplementäre Gebiete der Bezirke 540—515 bzw. 730—785 $\mu\mu$ (Wien. Mitt. **21.** 95). — P. W. Weber. Anfertigung von Rotscheiben aus Methylviolett und Tartrazin (Camera Craft **1914.** 29; Phot. Wochenbl. **41.** 22). E. Wall-Syracuse. Herstellung von Lichtfiltern für das Arbeiten mit Positiven, gewöhnlichen Negativen und ortho- und panchromatischen Platten (Phot. Rundsch. **53.** 189). — A. Ulreich. Die liegende Dunkelkammerbeleuchtung (Phot. Ind. **1916.** 429). — Um eine gewisse Unabhängigkeit von der Dunkelkammer zu ermöglichen, brachten A. Sosna und J. E. Biedebach neben Farbstoffen auch Phenolphthalein in die Schicht, um während der Entwicklung eine Schutzfärbung zu erzielen (D.R.P. 57^b. 292723; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916.** II. 335; D.R.P. 57^b. 288328; Phot. Ind. **1916.** 58).

3. Verschiedene Absorptionsfilter.

Zum Zweck gleichmäßiger Filterwirkung und zum Ausgleich der Focusdifferenz empfahl die Optische Anstalt C. P. Goerz, Berlin-Friedenau ein Farbfilter mit Wirkung einer Negativlinse, das aus einer farblosen, planparallelen Platte und einer farblosen Linse besteht, die beide eine Farbschicht zwischen sich einschließen (G. M. Nr. 634853). — Durch Zusatz seltener Erden wie Neodym, Praseodym, Erbium, Samarium, Cer, Lanthan, Thulium und auch Eisen, Chrom, Molybdän, sowie Gemische von ihnen zum Glasfluß gelang es der Sanoscop-Glas-Gesellschaft eine Absorption der Lichtstrahlen zwischen 290 und 350 $\mu\mu$ zu erreichen (Franz. Pat. 456294; Chem. Ztg. Repert. **1914.** 104). — Die Arbeiten A. Hnateks über die Absorptionsspektren einer Reihe von Anilinfarben und die Selektion einzelner Teile des Spektrums durch Gelatinefilter beanspruchen auch vom Standpunkte der photographischen Lichtfilter aus Interesse (Zeitschr. f. wiss. Phot. **15.** 133). — H. Ley. Absorptionsspektra organischer und anorganischer Verbindungen (Sammelreferat Phys. Chem. Zentralbl. **11.** 11). — Ein Absorptionsfilter für Infrarot, das aus hintereinandergeschalteten Lösungen von Chrysoidin, Methylgrün und Naphtholgrün besteht, beschrieben G. Michaud und J. F. Tristan (Arch. Sc. phys. et nat. Genève **41.** 53; Chem. Zentralbl. **1916.** I. 540). — Fr. H. Getman beschrieb die erfolgreiche Anwendung von Lichtfiltern bei metallurgischen mikrophotographischen Aufnahmen (Journ. of Ind. and Eng. Chem. **7.** 431; Chem. Zentralbl. **1915.** II. 297).

XIV. Photographie in natürlichen Farben.

1. Lippmannverfahren.

Eingehende Versuche R. Arons über die Farbwiedergabe in Lippmann-Schichten ergaben, daß die Interferenzstreifen, die das Spektralbild der Aufnahme einer homogenen Farbe durchsetzen, einen Rück-

schluß auf die Anzahl der Elementarspiegel und auf die Schwächung des einfallenden Lichtes beim Durchgang durch einen einzelnen Elementarspiegel gestatten. Die Verschiebung der Wellenlänge der wiedergegebenen Farbe durch die Fixage erfolgt nur in Richtung der kleineren Wellenlänge, die Verschiebung durch Luftfeuchtigkeit erfolgt in Richtung der größeren oder kleineren Wellenlänge. Änderung der Belichtungszeit und Superposition beeinflussen die wiedergegebene Wellenlänge nicht. Die Intensität des Bildes homogener Farben wächst bei zunehmender Belichtungszeit, erreicht ein Maximum und fällt dann beständig ab. Vom Maximum des Spektralbildes der Aufnahme einer homogenen Farbe werden im Durchschnitt 14%, im besten Falle 26% des einfallenden Lichtes reflektiert. Die sich aus den Versuchen über Superposition verschiedener homogener Farben ergebenden Resultate sind für die Wiedergabe der Mischfarben von besonderer Bedeutung (Zeitschr. f. wiss. Phot. **15.** 65). — Bezugnehmend auf die Versuche R. Arons über ein Badeverfahren zur Herstellung von Lippmann-Platten legte R. Ed. Liesegang Wert darauf, daß das Silberbad stärker ist als das in der Gelatine enthaltene Bromkalium und ferner, daß kein Austrocknen der bromkaliumhaltigen Gelatineschicht vor dem Silbern eintritt (Phot. Rundsch. **52.** 198). — K. Försterling nahm bei seinen Studien über die Theorie der Lichtfortpflanzung in inhomogenen Medien auch auf das Lippmann-Verfahren bezug (Phys. Zeitschr. **1914.** 225). — Vgl. auch die Monographie E. Valentas über die Photographie in natürlichen Farben (W. Knapp, Halle a. S.).

2. Rasterverfahren.

Agfaraster. Nach Mitteilungen der Phot. Rundsch. **53.** 57 ist die Herstellung der neuen Agfarasterplatte auf den J. H. Christensenschen Patenten aufgebaut, nach denen gefärbte Lösungen von Kolloidsubstanzen mittels eines Luftstromes zerstäubt und die entstandenen Tropfen in geeigneten Flüssigkeiten aufgefangen und suspendiert werden, ohne daß sie erstarren. Solche Flüssigkeiten sind Benzin und Terpentin. Darauf werden die suspendierten Kügelchen unlöslich gemacht, in drei Suspensionen gemischt und auf einer Glasplatte verteilt (D.R.P. 57^{b}. 224465; engl. Pat. 20971). — Nach E. Valenta ist der Agfaraster zwar gröber, aber lichtdurchlässiger wie der Autochromraster. Montierung und Handhabung beider weichen kaum voneinander ab. Die Rasterelemente bestehen aus gefärbten, in Wasser löslichen Kolloiden, wobei Dextrin nachweisbar ist. Die Elemente sind durch eine isolierende Lackschicht von der sehr dünnen, panchromatischen Emulsion getrennt (Phot. Corr. **53.** 193). — Die von K. Weiß gebrachten Mikrophotogramme des Agfa- und des Autochromrasters bestätigen die Angaben E. Valentas über die größere Grobkörnigkeit des Agfarasters (Phot. Ind. **1916.** 63). — Auch P. Thieme stellte das gröbere Korn der Agfarasterplatte gegenüber der Autochromplatte fest. Ein Überschuß an Rot im Agfaraster scheint eine bessere Wiedergabe des Gelb zu bedingen. Nach diesen mehr praktischen Versuchen erwies sich eine

größere Rotempfindlichkeit der Autochromplatte, für die im übrigen nach dem Urteil des Verfassers die Agfaplatte einen Ersatz zu bieten fähig ist (Phot. Rundsch. **53**. 61). — Weitere Beschreibungen des Agfarasters und seiner Verarbeitung finden sich bei R. Blochmann (Phot. Rundsch. **53**. 74). — A. Cobenzl (Phot. Corr. **53**. 321). — R. Schmehlik (Phot. Ind. **1916**. 313). — K. Schrott (Atelier d. Phot. **1916**. 66). — Ferner Phot. Rundsch. **1916**. 38.

Autochromraster. Nach A. v. Hübl läßt sich bei einer fertigen Autochromie durch aufgelegte gefärbte Gelatineblätter wohl der Lokalton verbessern, nicht aber die Gelbscheibe ersetzen (Wien. Mitt. **18**. 481; Phot. Wochenbl. **39**. 435; Eders Jahrb. **28**. 229). — Als geeigneter Filterfarbstoff für Autochromplatten wurde bei Durchschnittsverhältnissen Rapidfiltergelb und Kristallponceau empfohlen (Phot. Rundsch. **33**. 20; nach E. König). W. v. Schwind gebrauchte als Gelbfilter für Autochromplatten Mischungen von Filtergelb und Echtrot (Phot. Rundsch. **53**. 48). — Zur Nachsensibilisierung von Autochromplatten vgl. die Methoden von Monpillard (Bull. Soc. Franç. Phot. **1913**. 326) und von E. Vallot (ebenda **1913**. 360; Eders Jahrb. **28**. 226). — Von L. Gimpel wurden die mit Hilfe von Nachsensibilisierungen bei Autochromplatten zu erreichenden minimalsten Belichtungszeiten angegeben (Eders Jahrb. **28**. 226). — Nach F. Dillaye ermöglicht die Behandlung von Autochromplatten mit saurer Sulfitlauge und Bromkalium vor dem Entwickeln die weitere Verarbeitung bei rotem Licht (Wien. Mitt. **20**. 151; Phot. Wochenbl. **41**. 29 und 84; Abels Phot. Weekly **1914**. 301; Phot. Ind. **1915**. 377). — H. Vinzl beschrieb eine Entwicklungsmethode von Autochromplatten mit verkürzter Entwicklungsdauer (Phot. Corr. **53**. 288). — Methoden zur langsameren Entwicklung von Autochromplatten zwecks besserer Kontrolle und Abstimmung wurden von J. Carteron ausgearbeitet (Eders Jahrb. **28**. 227). — R. L. Cvandall benutzte zur Entwicklung von Autochromen bei der ersten Entwicklung Pyrogallol mit Bromkaliumüberschuß und bei der zweiten einen beliebigen Hervorrufer (Wien. Mitt. **21**. 24). — Nach A. Forster zerstört die Behandlung der Autochromplatte mit Bisulfit nach der Entwicklung die Rotempfindlichkeit derselben nicht erheblich, sondern drückt nur die Allgemeinempfindlichkeit herab (Züricher Photographie. **XXI**. Nr. 5; Phot. Rundsch. **53**. 138). — Black beobachtete eine Beeinflussung der Stärkekörner des Autochromrasters durch das bei der Belichtung frei werdende Brom infolge Bleichwirkung. Diese Beobachtung bedarf der Bestätigung. Kaliumbichromat im Umkehrbad wurde empfohlen (Brit. Journ. of Phot. **2887**. 36; Phot. Ind. **1915**. 615). — E. Stenger gab eine historische Übersicht über die verschiedenen Umkehrungsmethoden mit Chromsäure, Permanganaten u. a. bei Rasterverfahren (Atelier d. Photogr. **1913**. 90). — Frankl hellte die Autochromien für Projektionszwecke mittels des Umkehrbades auf (Wien. Mitt. **20**. 273); auch Mebes arbeitete zu diesem Zwecke mit saurem Permanganat oder Bichromat (Wien. Mitt. **21**. 57). — H. Franke verstärkte Autochrombilder durch Schwefelung (Atelier d. Photogr. **1913**. 81; Eders Jahrb. **28**. 227). — E. Cousin besprach

die zum Kopieren der Autochromplatten in Frage kommenden künstlichen Lichtquellen (Eders Jahrb. **28**. 228). — Zweifarbige Kopien von Autochromplatten auf Eisenblau und Ferrourancyanür wurde von A. Le Mée hergestellt (Eders Jahrb. **28**. 233). — C. Fingerhuth erhielt durch Vorschaltung eines Gelbgrünfilters durch Kopieren von Autochromien auf orthochromatische, lichthoffreie Platten Negative ohne störendes Rasterkorn (Phot. Rundsch. **53**. 81; Phot. Ind. **1915**. 321). — Vgl. auch Philpott. Herstellung von Schwarzweißkopien nach Autochromplatten mit Hilfe von panchromatischen Platten und einer Gelbscheibe (Wien. Mitt. **20**. 109). — An weiteren Arbeiten allgemeinen Inhalts über Autochromplatten sind zu erwähnen: H. Hinterberger. Beobachtungen bei der komplementärfarbigen Wiedergabe der Autochromplatte (Wien. Mitt. **21**. 243). — W. Kein. Über Autochromretouche (Phot. Rundsch. **1914**. 17). — L. Gerard. Über dasselbe Thema (Bull. Soc. Franç. Phot. **1913**. 337). — E. Irmenbach empfahl die von B. Hitchins angegebenen Vorschriften für die Verarbeitung von Autochromplatten (Wien. Mitt. **20**. 501). — Weitere Vorschriften finden sich: Phot. Wochenbl. **42**. 15.

Verschiedene Rasterverfahren. Filmbänder können nach dem D.R.P. 261341 der Agfa dadurch farbig rastriert werden, daß man farbige emulgierte Tröpfchen vermittelst einer geeigneten Schleudervorrichtung unter Erzeugung eines Kreislaufes aufrührt und die so aufgerührten Tröpfchen sich auf den in langsamer Bewegung befindlichen und in geeigneter Weise präparierten Schichtträger gleichmäßig niedersinken läßt (Eders Jahrb. **28**. 224). — Vgl. auch das Mehrfarbenraster von vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen (D.R.P. angem. 57^{b}. 18. F. 40601). — Bei dem Verfahren von B. Bichtler zur Herstellung von Mehrfarbendoppelrastern wird ein auf beiden Seiten mit gefärbter oder später zu färbender lichtempfindlicher Substanz überzogener dünner Träger verwendet, dessen beide Schichten bei jedem Kopierprozeß völlig durchbelichtet werden (D.R.P. 57^{b}. 292347). — A. Bloxam stellt Farbraster her durch Aufstäuben oder Aufspritzen gefärbter, wässeriger Lösungen von Gelatine oder Dextrin auf eine Ölschicht, wie Terpentinöl (Engl. Pat. 9167; Eders Jahrb. **28**. 223). — L. Dufay. Verfahren zur Herstellung von Mehrfarbenrastern durch Furchung einer durch Farblösung anfärbbaren Grundmasse und Anfärben der Vertiefungen. Im einzelnen beruht die Erfindung darauf, daß Vorder- und Rückseite eines in Amylacetat aufgeweichten Zelluloidblattes in zueinander im Winkel von 90^{0} gekreuzten Richtungen rastriert, und die Linien in Blau und Gelb auf der einen und in Rot und Grün auf der anderen Seite angefärbt werden. Es resultiert ein Raster in den Farben Violett, Blaugrün, Gelbgrün, Orange (Brit. Journ. of Phot. **1913**. 615; Eders Jahrb. **28**. 223; D.R.P. 57^{b}. 273629). — M. Obergaßner. Verfahren zur Herstellung von Farbrastern, bei dem die Rasterlinien in die Grundschicht eingeschnitten, gefärbt und durch Einschneiden und Färben von Querlinien gekreuzt sind (D.R.P. 57^{b}. 263819). — Die Comp. Générale des Etablissements Pathé Frères, Paris, benutzt zur Rastrierung staubförmige Körnchen aus gefärbten Harzlösungen. Die Zer-

stäubung der Lösungen erfolgt in der Achsenrichtung eines senkrecht mit abnehmender Geschwindigkeit aufsteigenden Stromes eines gasförmigen Stoffes (D.R.P. 261161; Eders Jahrb. **28.** 225). — I. u. E. Rheinberg. Verfahren zur Herstellung von Farbenphotographien mittelst Mehrfarbenrastern (D.R.P. angem. R. 41200. 57^b und R. 41781. 57^b). — Das Wesentliche des Verfahrens zur Erzeugung von Rasteraufsichtsbildern nach R. Ruth und A. Schuller besteht darin, daß jedes Rasterelement mindestens zwei Farbstoffe gleicher Spektralfarbe enthält, die verschieden schwer entfernt werden können (Phot. Ind. **1915.** 717; Phot. Rundsch. **53.** 18; Ztschr. f. angew. Chem. **1916.** II. 41; D.R.P. 288598). Das Verfahren der Dr. C. Schleußner A.-G., Frankfurt a. M. zur Herstellung von Mehrfarbenrastern mit Hilfe aufgetragener, verschieden gefärbter Kolloidteilchen kennzeichnet sich dadurch, daß die Kolloidteilchen durch Dämpfe eines Quellmittels zum Zusammenfließen gebracht werden (Koll. Zeitschr. **19.** 160, Phot. Rundsch. **53.** 169; Phot. Chron. **1916.** 324; D.R.P. 293004).[1] — M. F. Ungerer verfährt bei der Herstellung von Photographien in natürlichen Farben nach Farbrasterplatten derart, daß die Teilnegative zur Erzeugung der Farbenauszüge aus den Rasterplatten ohne Benutzung von Linien-, Kreuz- oder Kornrastern hergestellt und zur Erzeugung der Teilbilder auf Fischleimschichten auf derselben Papierunterlage kopiert werden. Erst nach der Entwicklung werden die Kopien in den Teilfarben angefärbt (Ztschr. f. angew. Chem. **1915.** II. 533; Phot. Ind. **1915.** 621; D.R.P. 57^b. 286630). — E. Mohr und H. Wieland ließen sich eine ganz aus Glas bestehende mehrfarbige Rasterplatte schützen. Hierbei werden Glaskügelchen von geeigneter Farbe und Größe auf der einen Seite einer ungefärbten Glasplatte in einer Schicht dicht nebeneinander aufgetragen und angeschmolzen (Ztschr. f. angew. Chem. **28.** II. 389; Phot. Ind. **1916.** 306; D.R.P. 283551 und 291575). — G. Sydney-Whitfield, Watford, benutzte zur Herstellung von Farbrasteraufsichtsbildern durch Feuchtigkeit dehnbare Unterlagen (D.R.P. angem. 57^b. W. 44577). — Weitere Angaben über Raster aus gefärbten Glaselementen finden sich bei H. Schmidt (Phot. Ind. **1916.** 114) und Phot. Ind. **1915.** 610 und 629.

[1]) Vgl. hierzu auch das von I. Würz unter 57^b. W. 45838 angemeldete D.R.P.

(Schluß folgt.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

XVII. Band. Ausgegeben im Juni 1918 Heft 11 u. 12.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

Mit einer Tafel.



1918

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16



Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.—.
Porto für die direkte Zusendung im Inlande Mark 1.20, nach dem Auslande Mark 2.40.
Inseraten-Annahme durch Gelsdorf & Co., Eberswalde.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

L. Hamburger, Über Licht-Emission von Gasen und Gasgemischen bei elektrischen Entladungen.

Alexander von Samsonow, Über die Depolarisatoren des Becquerel-Effektes.

Um Papier zu sparen, werden die Abhandlungen jetzt in Kleindruck hergestellt.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Ludwigstraße 19

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XVII. Band. 1918. Heft 11 u. 12.

Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie.

Von

Eduard Schloemann.

(Schluß.)

3. Ausbleichverfahren.

Allgemeines. W. Abney prüfte die Ursachen des Ausbleichens von Farbstoffen aller Art und nahm an, daß sich beim Zusammenwirken von Licht und feuchter Atmosphäre Ozon bildet, und daß dieses Ozon allein oder in Verbindung mit Wasserdampf die Ausbleichung bewirkt. Tatsächlich zeigten die verschiedenen Farbstoffgruppen beim Belichten in feuchter Atmosphäre und beim Behandeln mit Wasserdampf und Ozon im Dunkeln ein analoges Verhalten (Phot. Ind. **1915**. 89). — Nach S. Wasilow stellt das Ausbleichen sehr dünner Farbstoffschichten eine Reaktion erster Ordnung mit sehr kleinem Temperaturkoeffizienten dar. Oberhalb 100^0 ließ sich bei einigen Farbstoffen eine Ordnung nicht feststellen. Sauerstoff sowie gasförmige Ausbleichprodukte beschleunigen den Prozeß (Ztschr. f. phys. Chem. **88**. 35; Phys.-chem. Zentralbl. **11**. 163). — Die Beziehungen der Konstitution zur Farbe der Azokörper und ihrer Salze untersuchte F. Kehrmann (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **48**. 1933). — Theoretische Beiträge zur Veränderung der Farbstoffe im Lichte lieferten z. T. in anderem Zusammenhange K. Gebhard (Chem. Ztg. **1913**. 601—765; Eders Jahrb. **28**, 268), K. Gebhard und E. Grandmougin (Chem. Ztg. **1913**. 909), E. König (Färber-Ztg. **1913**. 366). — Vgl. auch D. Ivanowski. Über das Verhalten des lebenden Chlorophylls zum Licht (Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. **31**. 600). — Nach L. Bancel lassen sich die Resinate basischer Farbstoffe mit Benzol und Toluol fixieren (Bull. Soc. Franç. Phot. **1912**. 352; Phys.-chem. Zentralbl. **11**. 163). — Für die Prüfung auf Lichtbeständigkeit der Farbstoffe wurde von M. R. Mott auf die Anwendung der weißen Flammenbogenlampe hingewiesen (Phot. Ind. **1915**. 736).

Sensibilisatoren. Das in meinem früheren Berichte erwähnte Sensibilisierungsverfahren mit Allylthioharnstoffen wurde A. Just durch D.R.P. 256189 und 263221 geschützt. — Durch Nachbehandlung mit salpetriger Säure lassen sich die mit Thiosinamin sensibilisierten Ausbleichbilder nach den Angaben R. Stahels haltbar machen (D.R.P. 262492). — R. Ihren stellte eine starke Ausbleichung des Methylenblaus bei Gegenwart von Sulfit und Thiosinamin fest (Phot. Wochenbl. **41**. 12; Wien. Mitt. **1914**. 31). — Nach K. Worel wirkt harzsaures Natron auf Methylenblau und Toluylenblau stark sensibilisierend (Chem. Ind. **37**. 1914; Phys.-chem. Zentralbl. **11**. 163). — I. H. Smith wandte Mischungen von Türkischrotöl mit ätherischen Ölen als Sensibilisatoren

in gelöster Gelatine an (Engl. Pat. 22634; Chem. Ztg. **1914**, Repert. 152). — Über die beschleunigende Wirkung des Glyzerins, der schwefeligen Säure und des Harzleimes beim Ausbleichen verschiedener Farbstoffe im Licht vgl. Phot. Ind. **1915**. 645.

Spezielle Verfahren. Das neue Dreifarbenausbleichpapier Amelioré des Soc. Anon. Utocolor unterscheidet sich nach K. Worel von dem früher ausgegebenen Papier durch erhöhte Empfindlichkeit, bedeutend erhöhte Farbenkontraste und bessere Weißen. In der Sonne war die Kopierdauer bei einem gemalten Diapositiv 60 Min., bei einer zarten Autochromie 160 Min. und bei einer dichten Autochromie 300 Min. Die Haltbarkeit der Farben war eine ausreichende (Eders Jahrb. **28**. 35). — Die Einzelheiten des Verfahrens von I. Szczepanik und F. Habrich zur Herstellung von Ausbleichschichten für Mehrfarbenphotographie, die sensibilisiert sind oder erst kurz vor dem Gebrauche sensibilisiert werden, sind aus D.R.P. 57^b. 264207 ersichtlich.

4. Dreifarbenverfahren.

Neuerungen im System der Dreifarbenphotographie brachten folgende Arbeiten: G. Baugé, A. Dumey, A. Seauve. Ein Kontrollverfahren für subtraktive Mehrfarbenphotographie, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Monochromnegative durch selektive Filteraufnahmen eine der drei Grundfarben in abgestuften Tönen mitphotographiert wird. Dieses Verfahren beruht, nach Phot. Corr. **1915**. 115, auf bekannten Grundlagen (D.R.P. 276645). — Das Verfahren von B. Bichtler zur Herstellung subtraktiver Farbenphotographien durch Kopieren der einzelnen Monochromnegative auf einem nach jedem Kopieren von neuem empfindlich gemachten Bildträger ist dadurch gekennzeichnet, daß die auf die erste Kopie folgenden Kopierungen von der Seite des Schichtträgers aus, also durch die früher erzeugten Kopien hindurch, vorgenommen werden (Phot. Rundsch. **1916**. 18; D.R.P. 272666). — Das Kopierverfahren von I. H. Christensen zur Herstellung von farbigen Bildern auf photographischem Wege beruht darauf, daß man eine Anzahl Träger, die abweichende Farbstoffe enthalten und mit einer durch Belichtung und Entwicklung für Lösungen durchlässig werdenden Emulsion überzogen sind, hintereinander mit demselben, den Farbstoff aufsaugenden Häutchen in Berührung bringt (Ztschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 170; Phot. Corr. **53**. 313; D.R.P. 289629 und 290537). — Vgl. F. W. Daoisthorpe. Verfahren zur Herstellung photographischer Mehrfarbenbilder (D.R.P. angem. 57^b. 30613). — Bei dem Hykrofarbenverfahren der Heß-Ives-Gesellschaft werden die drei Teilnegative mittelst Reflexkamera zu gleicher Zeit hergestellt (Brit. Journ. of Phot. No. 2887. 44; Phot. Ind. **1915**. 646; Phot. Corr. **1916**. 282). — Über die für dieses Verfahren geeigneten Kassetten vergleiche Brit. Journ. of Phot. **1916**. 40; Phot. Ind. **1916**. 765. — Das M. Holfertsche Verfahren zur Herstellung von Mehrfarbenphotographien durch Übereinanderschichten farbiger Teilbilder kennzeichnet sich dadurch, daß die zu einem Farbbilde erforderlichen Positive auf unbelichteten und ungefärbten Folien übereinander kopiert werden, die aus derselben Halogen-

silberemulsion von gleicher Empfindlichkeit hergestellt sind (Ztschr. f. angew. Chem. **1915.** II. 533; Phot. Ind. **1915.** 621; D.R.P. 57^{b}. 286657). — Dreifarbenpositive lassen sich nach E. König vorteilhaft mit Hilfe des vereinfachten Kopierverfahrens mit Pinatypiefarbstoffen herstellen. Praktische Verwendung dürften sie im Sanger-Shepherd-Prozeß finden (Eders Jahrb. **28.** 373). — Nach einem Verfahren der Eastman-Kodak-Company sollen zwei Platten gleichzeitig mittelst Prismenzerlegung belichtet werden. Nach der Entwicklung wird das Silberbild entfernt und durch ein Farbbild ersetzt. Einzelheiten in der Angabe fehlen (Phot. Corr. **52.** 166; Phot. Wochenbl. **41.** 23; D.R.P. angem. 57^{b}. 21253). — Der Kodachromprozeß beruht nach den Mitteilungen des Brit. Journ. of Phot. darauf, daß die drei Negativteilbilder vor dem Fixieren in einer Ozobromlösung gebadet, darauf fixiert und gefärbt werden. Anstelle des Negativsilbers entsteht so ein gehärtetes, farbloses Gelatinebild. Nur die dem Positiv entsprechenden Gelatinestellen werden gefärbt. Die so erhaltenen farbigen drei Positivteilbilder werden zur Deckung gebracht (Phot. Ind. **1916.** 609). — I. Lewisohn ließ sich ein Verfahren zur Herstellung von Mehrfarbenbildern schützen, dessen Wesen in der Färbung von Positiven besteht, die durch objektive Farbauslese gewonnen sind (D.R.P. 57^{b}. 293487). — Farbige Diapositive mit zwei Teilaufnahmen stellte K. Mees nach dem Umkehrverfahren, ohne Kopien, her. Die Farbwiedergabe ist eine beschränkte (Phot. Rundsch. **52.** 60). — Durch D.R.P. 57^{c}. 251160 wurde der Neuen Photographischen Gesellschaft, Steglitz, ein Verfahren zur Herstellung von Farbenphotographien geschützt, nach dem die verschiedenen Grundfarben durch farbige Entwicklung des belichteten Halogensilbers mittelst solcher Körper hervorgerufen werden, die durch belichtetes Halogensilber zu schwerlöslichen farbigen Körpern oxydiert werden. Vgl. auch Österr. Pat. 60092. — Gewebe lassen sich nach T. Valette und R. Ferlt durch Behandeln mit Lösungen aus Bisulfit, einer aromatischen Diazoverbindung und einem Phenol für zwei oder mehrere monochrome Bilder sensibilisieren. Diese Lösungen liefern den entsprechenden Farbstoff nur unter Lichteinwirkung. Gelb wird hergestellt aus Anilin und Phenol, Rot aus p-Nitranilin und β-Naphtol, Blau aus Toluidin und α-Naphtol oder Amido-α-Naphtol (Franz. Pat. 457446; Phot. Ind. **1913.** 1906).

An Arbeiten verschiedenen Inhaltes über Mehrfarbenphotographie sind folgende zu erwähnen: W. H. Idzerda empfahl eine neue Systematik der Farbenphotographie und teilte die Verfahren ein in solche mittelst des unzerlegten Lichtes und solche mittelst des zerlegten Lichtes der Objekte (Phot. Ind. **1916.** 35). — Eine Zusammenstellung der Dreifarbenprozesse und Farbrasterplatten findet sich Brit. Journ. of Phot. Alman. **1914.** 689. — Eine geschichtliche Zusammenstellung derjenigen Verfahren, die eine Zurückführung des Dreifarbenprozesses auf einen solchen mit zwei Grundfarben bezwecken, wurde von E. I. Wall gegeben (Phot. Ind. **1915.** 582). Vgl. auch die Diskussionen E. I. Walls über die Arbeiten Ducos du Haurons in Eders Jahrb. **28.** 127. — Die Fortschritte in der farbigen Kinematographie wurden von P. v. Schrott zusammengestellt (Eders Jahrb. **28.** 521). — E. Caille. Verfahren zur

Herstellung von farbigen Photographien (Österr. Pat. 64542). — A. Hamburger. Verfahren zur Herstellung des gelben Teilbildes im subtraktiven Dreifarbenverfahren (D.R.P. angem. 57^b. H. 59099). — Über Farben und Farbenbestimmung vgl. die Ausführungen E. Königs in Ztschr. f. angew. Chem. **1916**. I. 247. — O. Pfenninger und The Dover Street Studios Ltd. London. Apparat für Farbenphotographie (Österr. Pat. 60523). — Teilweise mechanische Tonung von Bromsilberpapieren mit Schwefel- und Kupferbädern zur Herstellung von Zweifarbendrucken (Wien. Mitt. **1915**. 182). — Verschiedene Fehlerquellen im Subtraktionsprozeß wurden Phot. Ind. **1915**. 329, besprochen und die Schwierigkeit hervorgehoben, für die drei Grundfarben drei Pigmente zu finden, die ihre eigenen Farben alle drei prozentual gleich absorbieren. — In Phot. Ind. **1915**. 400, wurden neuere Untersuchungen über die aus zwei Grundfarben erhältlichen Mischfarben veröffentlicht.

XV. Positivverfahren.

1. Entwicklungspapiere.

Allgemeines. Nach D.R.P. 57^b. 295502 der Chem. Fabr. a. A. vorm. E. Schering werden Stockflecken bei Entwicklungspapieren dadurch vermieden, daß die Barytschicht vor dem Emulsionieren mit einer Eiweißschicht belegt wird. — Die Kontraste bei Kontaktkopien und Vergrößerungen auf Bromsilberpapieren können, wie R. Namias angibt, entweder nach der von Sterry empfohlenen Methode (Zentralbl. f. Röntgenstrahlen **1915**. 308) mit Hilfe eines hinreichend verdünnten Bichromatbades zwischen Belichtung und Entwicklung oder durch entsprechend abgeänderte Entwicklung (z. B. mit sehr verdünntem Amidolentwickler) ausgeglichen werden (Eders Jahrb. **28**. 103). — Der Effekt des Bichromatvorbades ist nach Lüppo-Cramer ein ähnlicher wie beim Persulfatabschwächer. Daner scheinen die stärker belichteten Teile des latenten Bildes von Bichromat mehr beeinflußt zu werden wie die schwächer belichteten (Phot. Ind. **1915**. Nr. 29; Phot. Rundsch. **52**. 106). — A. T. Lakin. Systematische Entwicklung von Bromsilberbildern zum Ausgleich von Belichtungsfehlern bei Anwendung von Rodinal (Brit. Journ. of Phot. **1916**. 220; Phot. Ind. **1916**. 413). — A. Mebes. Der Bromsilber- und Gaslichtpapierdruck (Verl. des „Photograph", Bunzlau i. Schl.). — Entfärbung von Bromsilberdrucken in saurer Oxalatlösung (Wien. Mitt. **20**. 47). — O. Kühn. Chinontonung für Bromsilberpapiere und Diapositive (Wien. Mitt. **20**. 37). — Über die Verarbeitung von Gaslichtpapieren schrieben W. Albert (Phot. Ind. **1916**. 324), W. Frerk (Phot. Wochenbl. **42**. 41), Fr. Hahne (Phot. Ind. **1916**. 156). — P. Hanneke gab für Chlorbromsilberpapiere besonders geeignete Tonungsverfahren an (Atelier d. Phot. **1916**. 36). — Zur Entwicklung von Gaslichtpapieren im Charakter von Mattalbuminpapieren vgl. I. Ive (Phot. Wochenbl. **42**. 89 und Atelier d. Phot. **1914**. 21). — Für mikrophotographische Aufnahmen wurde in einigen Fällen dem Gaslichtpapier vor den Platten der Vorzug gegeben (Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. **34**. 453; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 1069). — Über die Anwendung von Kaliumkupferchromat bei nachfolgender Entwicklung mit

Pyrogallol im Positivprozeß vgl. Phot. Wochenbl. **41.** 30. — Durch gleichzeitige Belichtung und Entwicklung werden von harten Negativen noch brauchbare Vergrößerungen erhalten (Wien. Mitt. **20.** 401). — K. Kieser gab Farbstoffe an, die sich zum Anfärben fertiger Entwicklungsbilder eignen (Eders Jahrb. **28.** 367). Verblichene Bilder lassen sich durch Ausbleichen (Halogenisierung) und Wiederentwickeln verbessern (Wien. Mitt. **20.** 73). — Ein sulfithaltiges Formalinbad wird für die Härtung von Bromsilberpapieren in Camera Craft **1916.** 328 und Phot. Ind. **1916.** 671 empfohlen. — Für die Tonung von Chlorsilberbildern ist sowohl der Charakter der Ausgangsemulsion als auch Gradation und Schwärzungsgrad des Silberbildes von Einfluß (Phot. Rundsch. **53.** 99)

Tonung mit Schwefel, Selen, Tellur und Antimon. Zwei verschiedene Schwefeltonungen in einer Lösung mit Persulfat bzw. Ferricyankalium als Oxydationsmittel werden in Wien. Mitt. **20.** 45 angegeben. Meußer erhielt eine Verbesserung des Tones der in saurem Thiosulfat geschwefelten Bilder durch Einschaltung eines Kaliumferricyanidbades (Phot. Ind. **1916.** 297; Phot. Corr. **53.** 376). — Schwefeltonung bei vorhergehender Jodbleichung (Phot. Corr. **53.** 38; Wien. Mitt. **20.** 342). — W. G. Hill. Partielle Sulfidtonung nach vorhergehendem Bleichen (The Camera **1916.** 166; Phot. Ind. **1916.** 366). — Bleichlösungen für Sepiatonung (Brit. Journ. of Phot. **1916.** 52 und 91; Phot. Ind. **1916.** 340). — Schwefeltonung in einem Bade (Atelier d. Phot. **1916.** 64). — Tonung mit Baryumsulfid nach vorhergegangener Quecksilberbleichung (Wien. Mitt. **20.** 247). — Tonung mit Schwefelbaryum (Wien. Mitt. **20.** 183). — E. I. Wall unterschied drei Typen von Schwefelalauntonbädern: 1. Fixiernatron mit Alaun, 2. mit Aluminiumchlorid und Zitronensäure, 3. mit Alaun- und Goldtonung. Silbersalz kann in allen Fällen zur Beschleunigung des Prozesses dienen (Phot. Rundsch. **53.** 79). — Das heiße und kalte Verfahren beim Alauntonbad (Wien. Mitt. **20.** 274). — H. E. Smith. Verbesserung mangelhafter Schwefeltonung durch Kupferbromidbleichung und Wiederbehandlung (Phot. Rundsch. **53.** 238). — Verbesserung zu dunkler Schwefelsilberbilder durch Wiederbleichen und Schwefeln (Phot. Weekly **1915.** 81; Phot. Wochenbl. **41.** 190). — Verbesserung von Schwefeldrucken (Phot. Corr. **53.** 212). — Über den Einfluß des Entwicklers auf die nachfolgende Schwefeltonung vgl. R. G. Guyer (Phot. Journ. of Amer. **1916.** No. 1; Wien. Mitt. **21.** 318). — Vermeidung der Färbung der Weißen beim Schwefeln durch ein Kochsalzzwischenbad (Abels Weekly **1915.** 340; Phot. Wochenbl. **42.** 22). — Die Chem. Fabr. a. A. vorm. E. Schering-Berlin wendet die Salze der Selenschwefelsäure und anderer selenhaltiger Säuren an Stelle der Lösungen von Selen in Schwefelalkalien an (D.R.P. 57^b. 280679). Nach einem späteren Patent wird außerdem ein bestimmter Gehalt an seleniger Säure vorgeschrieben (Phot. Ind. **1915.** 308; D.R.P 57^b. 283205) — Das von P. Rehländer angegebene Bad besteht in seinen wesentlichen Teilen aus schwefelsaurem Selensalz und selenhaltiger Säure (Ver. Staat. Pat. 1064379; Phot. Ind. **1913.** 1112). — Die Carbontonung der Mimosawerke beruht auf einer kombinierten Selen-Schwefeltonung und wurde von P. Hanneke

genauer beschrieben (Phot. Rundsch. **53**. 58). — Wie reines Tellur (vgl. D.R.P. 271041), so lassen sich auch Tellurverbindungen, wie Tellurdioxyd und Tellursäure, in Schwefelalkalien auflösen und diese Lösungen als Tonbäder benutzen, wie das D.R.P. 290720 der Chem. Fabr. a. A. vorm. E. Schering näher ausführt. — Bei dem Verfahren von A. Spitzer und L. Wilhelm kommen tellurigsaure und tellursaure Salze, besonders die Natronsalze oder die freien Säuren bei Anwesenheit von Thiosulfaten zur Anwendung (D.R.P. 57^b. 292352; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 118; Ztschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 335; Phot. Corr. **53**. 301). — Die mit Hilfe von Natriumsulfantimoniat (Schlippesches Salz) ausgeführte Antimontonung und ihre Kombination mit der Schwefeltonung wurde von L. Strasser bearbeitet (Phot. Rundsch. **53**. 33). — Über die Anwendung von Rhodangoldtonung bei Entwicklungspapieren vgl. Camera Craft **1914**. 468; Phot. Wochenbl. **41**. 84; Wien. Mitt. **21**. 127.

Tonung mit komplexen Salzen. Von E. Irmenbach wurden Eisentonungen für Diapositive angegeben (Phot. Wochenbl. **42**. 193). — D. Ireland wandte die Eisenblautonung mit Erfolg bei der Verbesserung harter Negative an, deren Kopierfähigkeit dadurch erhöht wurde (Phot. Wochenbl. **41**. 28). — Maqueene. Kombinierte Blei- und Blaueisentonung für grüne Töne in verschiedenen Abstufungen (Wien. Mitt. **20**. 246). — Kupfer-Citrattonung für Papiere (Bull. of Phot. No. 462. 739; Phot. Ind. **1916**. 593). — Die Substanz der getonten Bilder, die nach der Methode von M. Ward erhalten werden, besteht aus einem Gemisch von Kupferferrocyanid und Silbersulfid (Engl. Pat. 8002; Phot. Ind. **1913**. 1111; Eders Jahrb. **28**. 348). — Brauntonungen erreicht R. Namias, indem er das Silberbild in Ferrocyankobalt überführt und durch Behandeln mit Sulfidlösungen in Schwefelkobalt umwandelt (Eders Jahrb. **28**. 108). — Die geringe Haltbarkeit der urangetonten Bilder beruht nach A. Lux auf der Anwesenheit von Ferrocyansilber, dessen Vermeidung bzw. Entfernung beschrieben wurde (Atelier d. Phot. **1912**. 93; Eders Jahrb. **28**. 354). Vgl. hierzu auch G. Hauberisser (Photowoche **4**. Heft 8, 12; Eders Jahrb. **28**. 354). — L. Bune. Urantonung bei getrennter Bleichung, Zwischenwässerung und Tonung mit Uranchlorid zur Erzielung reiner Weißen (Phot. Rundsch. **53**. 202). — Genaue Vorschriften für die Uran- und Quecksilberbrauntonung finden sich Phot. Rundsch. **53**. 84. — Vermeidung des Gelbschleiers bei Urantonung (Phot. Corr. **52**. 356). — Grüntonung mit Vanadiumsalzen (Wien. Mitt. **21**. 31). — E. I. Wall. Verschiedene Bleichbäder mit Blutlaugensalz, Bichromat und Persulfat für nachfolgende Entwicklung oder Schwefelung (nach The Phot. Journ. of Amer.; Phot. Rundsch. **53**. 117). — Die Beeinflussung der Tonbäder durch die Temperatur (Phot. Rundsch. **53**. 18).

Bromöldruck. Nach Brit. Journ. of Phot. **1916**. 514 werden drei Arten des Bromöldruckes unterschieden, und zwar das ursprüngliche Verfahren nach Rawlins, bei dem die fette Farbe auf eine belichtete und gequollene Bichromatgelatine aufgetragen wird, sodann der Bromöldruck, bei dem die gebleichten Bildteile eines Bromsilberbildes die Stelle der gegerbten Gelatine vertreten, und schließlich der Ozoöldruck, bei dem das Bild wie in Manlys Ozobromprozeß auf Bichromat-

gelatine durch Kontakt mit einem Bromsilberdruck unter Anwendung der Ozobromlösung entsteht (Phot. Ind. **1916**. 684). — H. Benndorf. Versuch der Verwertung des Bromöldruckes im Tiefdruckverfahren (Phot. Rundsch. **52**. 237). — Ausführliche Vorschriften zum Bromöldruckverfahren gab S. Brum do Canto in Brit. Journ. of Phot., die in Phot. Ind. **1915**. 250; Phot. Wochenbl. **41**. 117; Camera Craft **1914**. 604 wiedergegeben sind. — Vgl. auch die Angaben von I. H. Coalsworth zu einem mechanischen Bromölübertragverfahren (Camera Craft **1916**. 116; Phot. Ind. **1916**. 297). Demachy. Kolorierte Ölübertragdrucke (Amateurphotographer **1913**. 597; Phot. Ind. **1913**. 1020; Eders Jahrb. **28**. 385). — F. Fuhrmann. Der Öldruck (W. Knapp, Halle a. S.; Phot. Rundsch. **1913**. 262; Eders Jahrb. **28**. 388). — Das Entfetten der Bromöldrucke mit Tetrachlorkohlenstoff (Phot. Rundsch. **1914**. 266). — P. Gautier. Trocknen von Öldrucken (Eders Jahrb. **28**. 384). — R. v. Karnitschnigg. Die Anwendung von Negativfolien im Bromsilber- und Bromöldruck (Wien. Mitt. **21**. 347). — L. Lemaire. Schnelltrocknen von Bromöldrucken und deren Entfettung (Bull. Soc. Franç. **1914**. 39; Phot. Ind. **1914**. 166; Eders Jahrb. **28**. 385; Phot. Rundsch. **51**. 38). — E. Mayer. Vervielfältigungen nach Bromöldrucken (Phot. Corr. **51**. 637; Eders Jahrb. **28**. 389) und Bromölumdruck (Phot. Corr. **1913**. 456). — Neuere Erfahrungen desselben Autors aus der Praxis des Bromölumdruckverfahrens sind Phot. Rundsch. **53**. 217 und Phot. Corr. **53**. 381 niedergelegt. — K. Schrott wandte den Bromöldruck auch auf Chlorbromsilberpapiere an. Als Bleichlösung diente eine chromsäurehaltige Bromkupferlösung (Phot. Rundsch. **52**. 13; Atelier d. Phot. **1916**. 51). — Wurm-Reithmayer. Die Einfärbung von Öl- und Bromöldrucken in großen Formaten (Atelier d. Phot. **1915**. 68, 90; Phot. Wochenbl. **42**. 35). — Das Relief im Bromöldruck, seine Erzeugung und Beeinflussung (Phot. Rundsch. **53**. 3). — H. v. Seggern. Praktische Ausführung des Bromöldruckes (Phot. Rundschau **52**. 152). — Über Ölumdruck vgl. auch I. Vanderborght (Bull. Assoc. Belge de Phot. **1913**. 289) und R. Weber (Bericht k. k. Phot. Ges. Wien, Oktober **1913**). — An weiteren Arbeiten zum Bromöldruckverfahren vgl. The Brit. Journ. Phot. Alm. **1914**. 671. — Mortimer und Coulthurst. The Oil and Bromoilprocesses (2. Aufl., 1912, London, Hazell, Watson, Viney Ltd.). — Demachy, Sinclair, Hewitt, Tucker in How to make Oil and Bromoil prints in monochrome and colour (I. A. Sinclair u. Co. Ltd., London). — An Vorschriften für die Bleichlösung vgl. Garner (Eders Jahrb. **28**. 386; Amateurphotographer **1913**. 359. 389). — A. Featherstone (Brit. Journ. of Phot. **1913**. 884; Eders Jahrb. **28**. 386). — Der Photograph **1913**. 322; Bull. de la Soc. Franç. **1913**. Nr. 9; Phot. Rundsch. **50**. 336. — Abkürzungen des Bromöldruckes wurden beschrieben von M. Sellors, Seemann, Fuhrmann, E. Mayer (Eders Jahrb. **28**. 388). — Das Behandeln der gebleichten Bilder mit Seifenschaum soll sie der Einfärbung zugänglicher machen (Camera Craft **1916**. 119; Phot. Corr. **53**. 376; Phot. Ind. **1916**. 298). — Über rasche Entfernung des Bichromates aus Drucken, die zum Einfärben beim Ölprozeß bestimmt sind, vgl. Wien. Mitt. **20**. 47. — Eingehende praktische

Erläuterungen über die Verfahren des Bromöldruckes, des Bromölumdruckes und zur Herstellung von Dreifarbenbildern mittelst des letzteren finden sich Phot. Ind. **1915.** 22. — Weitere Beobachtungen bei der Ausführung des Bromöldruckes sind im Atelier d. Phot. **1916.** 80 mitgeteilt.

2. Auskopierpapiere.

Allgemeines. Das auf dem Becquerelschen Phänomen beruhende Nachkopieren unter der Gelbscheibe bei Auskopierpapieren wurde von Lüppo-Cramer an verschiedenen Handelsmarken studiert und besonders für das Kopieren harter Negative empfohlen (Phot. Ind. **1915.** 238). — Auch nach Gürtner erhalten Auskopierpapiere durch schwache Vorbelichtung die Eigenschaft, von harten Negativen weiche Abzüge zu liefern (Phot. Ind. **1915.** 583). — Die für die Struktur von Auskopierpapieren und ihre Verarbeitung in Frage kommenden kolloidchemischen Anschauungen wurden von F. Formenstecher vorgetragen (Atelier d. Photogr. **1916.** 26 u. 58). — Hierbei wird das Vergilben der Papiere auf die Bildung von Silberultramikronen zurückgeführt. Der Reduktion des Silbersalzes wird durch möglichste Fernhaltung des Wassers entgegengewirkt (Atelier **1916.** 70). — Über die Haltbarkeit von Kopien auf selbsttonenden Papier vergl. auch Phot. Ind. **1915.** 269. — W. T. Wilkinson. Herstellung von Papier mit selbsttonender Chlorsilbergelatine durch Sensibilisierung von Hand (Brit. Journ. of Photogr. **1916.** 240; Phot. Ind. **1916.** 381; Phot. Corr. **53.** 376). Die nachträgliche Bromierung und Chlorierung von gewöhnlichem gesilberten Albuminpapier bei Eisenoxalatentwicklung scheint sich nach Phot. Rundsch. **1915.** 223 nicht bewährt zu haben. — Die Bedeutung des Kochsalzvorbades bei Auskopierpapieren (Phot. Chron. **1916.** 182). — Die Verwendung von Stärke zur Herstellung absolut matter Auskopier- und Entwicklungspapiere (Phot. Chron. **1916.** 25). — Mattalbuminpapier soll von flauen Negativen beim Abschwächen der Lichter mit Kochsalzlösung kontrastreiche Bilder erzeugen (Phot. Welt **1915.** 21; Phot. Wochenbl. **41.** 149; Phot. Ind. **1915.** 583). — P. Hanneke. Verarbeitung von Matt- und Glanzalbuminpapieren (Atelier d. Photogr. **1915.** 50).

Tonungen. Chlorsilber- und Silbercitratpapiere verhalten sich nach F. Formenstecher derart gegenüber ihrem Feuchtigkeitsgehalte und der Lichtzufuhr, daß bei feuchtem Papier und mäßiger Lichtzufuhr rote und weiche Bilder, bei trocknem Papier und starker Lichtzufuhr blaue und harte Bilder erhalten werden. Die Resultate werden auf Grund kolloidchemischer Anschauungen erklärt (Atelier d. Photogr. **1916.** 82). — Derselbe Forscher schrieb der Koagulation des kolloiden Silbers beim Zustandekommen der Färbungen im Tonfixierprozeß eine ausschlaggebende Rolle zu. Auch die Färbungen im Gold-, Platin-, Schwefel- und Bleitonungsprozeß glaubt er zwanglos nach kolloidchemichen Auffassungen erklären zu können (Atelier d. Photogr. **1916.** 91). — Zur Erreichung einer starken Tonwirkung in Platinbädern empfahl J. Milbauer eine Reduktion des Kaliumplatinchlorids zu -chlorür in den Bädern vorzunehmen. Als Reduktionsmittel ist Kaliumdithionat geeignet (Phot. Corr. **52.** 137). — O. Kühn. Platindrucke von weichen Ne-

gativen (Wien. Mitt. **20.** 36). — Vorschriften für Platintonung mit Kaliumplatinchlorür in citronensaurer Lösung (Phot. Wochenbl. **41.** 181). — Platintonung von Auskopierpapieren (Wien. Mitt. **20.** 214). — E. Valenta. Palladiumsalze als Ersatz für Platinsalze beim Tonen im Auskopierprozeß (Phot. Corr. **53.** 165). — Als Ersatz für die Platintonung lassen sich nach H. Wandrowsky auch mit Hilfe von Kaliumpalladiumchlorür, Iridiumkaliumsesquioxyd und Kaliumosmiumtrichlorid technisch gleichwertige Tonungen durchführen. Wirtschaftlichen Vorteil bietet nur das Palladiumsalz (Phot. Ind. **1915.** 564). — Auch Trapp und Münch empfehlen als Ersatz für Platin ein Palladiumgoldtonbad (Phot. Rundsch. **53.** 69). — Die als Ersatz für Platintonung in Betracht kommenden goldhaltigen und goldfreien Bäder wurden von F. Formenstecher zusammengestellt (Atelier d. Photogr. **1916.** 19). — Die Verwendung einer schwefelsäurehaltigen Lösung von Osmiumammoniumchlorid (Wien. Mitt. **20.** 214). — Nach O. Mente läßt sich der Effekt der Platintonung auch durch geeignete farbige Entwicklung und direkte Tonung von Entwicklungspapieren erreichen (Atelier d. Photogr. **1916.** 34). — Eine neue Vorschrift zum Tonen von Auskopierpapieren nach dem Fixieren in Goldrhodanid wurde Brit. Journ. of Photogr. **1916.** 267 gegeben (Phot Corr. **53.** 376; Phot. Ind. **1916.** 400). — Die Eigenschaften des Rhodanammoniums in Tonbädern (Phot. Rundsch. **53.** 11; Phot. Chron. **1916.** 5; Phot. Corr. **53.** 115). — Eine Vorschrift für ein haltbares Tonfixierbad aus Rhodangold und Natriumacetat wurde Wien. Mitt. **20.** 511 angeführt. — Wolframsaures Natron für rote Töne in Rhodangoldbädern (Wien. Mitt. **20.** 247). — O. Kühn. Weinsäure- oder Citronensäurethiocarbamidbad für Tonung von Auskopierpapieren (Wien. Mitt. **20.** 75; Phot. Ind. **1915.** 241). Die Farbtöne gewisser Auskopierpapiere bei einfachem Ausfixieren (Wien. Mitt. **21.** 78). — H. Schmidt. Sachgemäße Zusammensetzung und Handhabung des Tonfixiersalzes (Phot. Ind. **1916.** 387). — H. W. Winter. Schwefeltonung für Auskopierpapiere (Phot. Rundsch. **53** 225). — Die Zersetzung des Bleithiosulfats verläuft nach H. Perkins und A. Th. King bei überschüssigem Natronsalz gemäß der Formel: $PbS_2O_3 + 3\,Na_2S_2O_3 = PbS + 4\,S + 3\,Na_2SO_4$ und bei Abwesenheit des Natronsalzes: $4\,PbS_2O_3 = PbS + 4\,S + 3\,PbSO_4$. — Vergleiche ferner: Tonung von Auskopierpapieren mit Thiocarbamid (Revue Photogr. du Sud-Est **1913.** 744; Phot. Wochenbl. **41.** 21). — Gold- und Platintonbad für Mattalbumin (Phot. Rundsch. **52.** 135). — Einfluß der Konzentration des Kochsalzbades und der Dauer seiner Einwirkung auf den Ton der selbsttonenden Celloidinpapiere (Phot. Chron. **1916.** 64). — Lokale Tonung mit Gold, Platin und Uran bei Auskopierpapieren (The Camera **1916.** 185; Phot. Ind. **1916.** 381). Tonbad für altgelagertes Auskopierpapier mit hohem Alaungehalt (Wien. Mitt. **20.** 407).

Entwicklung ankopierter Bilder. E. Valenta empfahl für die Entwicklung ankopierter Bilder auf Chlorsilberauskopierpapier einen Metolhydrochinonentwickler, der mit Citronensäure angesäuert wurde (Eders Jahrb. **28.** 135). — G. Balagny kopierte etwa den vierten Teil der für volles Auskopieren erforderlichen Zeit und rief mit bleiacetat-

haltiger Gallussäure hervor (Phot. Rundsch. **52**. 203). — O. Kühn entwickelte ankopierte Aristopapiere mit Pyrogallolmetol (Wien. Mitt. **20**. 208; Phot. Wochenbl. **41**. 181). — M. Frank behandelte ankopierte Bilder mit Pyrogallolsulfit (Wien. Mitt. **21**. 246). — Ferner wird empfohlen, die Chlorsilberkopie durch Behandeln mit Bromkalium zunächst in Bromsilber zu überführen und dann mit Hydrochinonsulfit zu entwickeln (Popular Photography **1913**. 343; Apollo **1913**. 281; Phot. Wochenbl. **41**. 37). — Saurer Metol- und Metolhydrochinonentwickler für ankopierte Bilder auf Chlorsilberauskopierpapieren (Phot. Corr. **52**. 385).

3. Verfahren mit Chromsalzen.

Nach H. Croeber ist die geeignetste Art von Gummi arabicum die glasige, die im Gegensatz zur getrübten nur kurze Zeit am Baumstamm verweilt hat. Bei Verwendung der getrübten, unlöslicheren Art treten unreine Weißen auf. Senegal Gummi hat sich besonders bewährt (Phot. Rundsch. **52**. 46; Kolloid-Zeitschr. **18**. 125). — Nach Blatchford sollen Fischleimschichten mit Ammoniumbichromat an Stelle von Monochromat sensibilisiert werden. Bei höherem Gehalt wie 4—6 % Chromsalz in der Sensibilisierungslösung wirkt die Lichtabsorption ungünstig. Chromsäure kann zur Neutralisation des überschüssigen Ammoniaks dienen (The Proceß Jear Book 1912/13; Chem. Ztg. **1914**; Repert. 199). — Eine Sensibilisierungslösung für Gummidruck, die durch ihren Gehalt an Kupfersulfat und Eiweiß bemerkenswert ist, gibt Renger-Patsch an (Bayr. Industr.- und Gewerbeblatt **1915**. No. 50; Phot. Corr. **53**. 78). — Balagny und Carrara arbeiteten an der Verbesserung der Schnellsensibilisierung von Pigmentpapier durch Zusatz reichlicher Mengen Alkohol zum Bichromatbade (Camera Craft **1916**. 494; Phot. Ind. **1916**. 732). — Vergl. auch Oesting: Beschleunigte Trocknung durch Zusatz von Alkohol, Holzgeist, Aceton oder Schwefeläther zum Sensibilisierungsbade (Wien. Mitt. **18**. 123). — Zur Herstellung haltbarer Gummilösung soll nach H. Kühn vor allem Säurebildung in der Lösung vermieden werden (Phot. Rundsch. **53**. 1). — Von Wurm-Reithmayer wurde für den Gummidruck Formalin als Konservierungsmittel vorgeschlagen, und Natriumbichromat wegen seiner großen Wasser- und Alkohollöslichkeit als Sensibilisator (Phot. Rundsch. **52**. 205). — A. Hamm konserviert Gummilösung durch Kampfer (Phot. Rundsch. **52**. 243). — An weiteren Arbeiten sind zu erwähnen: A. E. Bawtree. Kopierprozeß für farbige Diapositive mit chromiertem Fischleim und nachträgliches Färben mit Anilinfarben (Brit. Journ. of Photogr. Suppl. Nov. 1913; Eders Jahrb. **28**. 356). — F. Behrens. Der Gummidruck (Verl. M. Krayn, Berlin). — K. Bleibtreu und Deutsche Photogravür A.-G., Siegburg. Verfahren zum Übertragen von Pigmentpapier auf Metallflächen und andere Unterlagen zwecks Bildübertragung mittels saugfähiger Zwischenlagen und pneumatischer Decke (D.R.P. 288811; Phot. Ind. **1916**. 56). — Das Grisail-Verfahren beschrieb H. Braun (Phot. Corr. **52**. 92). — A. Gürtner. Vorpräparation für Gummidruckpapier mit Gelatine und Formalinhärtung (Phot. Rundsch. **52**. 174; Apollo **1915**. 116; Phot. Wochenbl. **41**. 182; Phot. Ind. **1915**.

457; Phot. Corr. **52.** 404). — Fritz Hansen. Über die stark härtende Wirkung der Gaslichtatmosphäre auf Pigmentpapiere (Phot. Ind. **1915.** 167). — C. Kiplinger. Gummidruck auf Mattglas (Camera Craft **1916.** 78; Phot. Ind. **1916.** 364). — Die Beeinflussung der Gradation der Gummidrucke durch die Lichtstärke während des Kopierens und durch die Zusammensetzung des Auftragsgemisches wurde Phot. Rundsch. **53.** 60 diskutiert. Hierzu äußerte sich H. Kühn dahin, daß alle, ohne stark deckendes Pigment hergestellten sensibilisierten Schichten relativ weiches und schwaches Licht, stark pigmentierte Schichten aber sehr intensives Licht erfordern (Phot. Rundsch. **53.** 73). — G. A. Liebert. Das Entstehen der Strukturen in Pigmentpapieren (Phot. Chron. **1916.** 6). — Vermeidung der netzartigen Strukturen bei Pigmentbildübertrag (Phot. Rundsch. **53.** 10). — C. W. Miller. Direkter Pigmentdruck (Journ. of the Phot. Soc. of Phil. **1913.** No. 3. 25; Eders Jahrb. **28.** 378). — Nach einem Verfahren der Rotophot-Ges. Berlin kann die Gelatine, die für Pinatypie, Hydratypie und verwandte Verfahren gebraucht wird, bereits vor dem Kopieren bis zur Unlöslichkeit in Wasser gegerbt werden, ohne daß die Differenzierung des Quellungsvermögens bezw. der Farbannahme dadurch beeinträchtigt wird (D.R.P. 57[b] 284805; Phot. Rundsch. **52.** 214; Phot. Wochenbl. **42.** 6; Ztschr. f. angew. Chem. **28.** II. 389). — H. Festenberg. Mitteilungen zur Praxis des Pinatypieverfahrens (Phot. Rundsch. **53.** 25). — Durch Zusatz von pulverisiertem Glas, Sand oder Bimsstein zur Pigmentgelatine erzeugt J Surry eine Rauheit des Pigmentbildes, das dadurch für die Bearbeitung mit Farbpulver oder Pastellstiften geeignet wird (D.R.P. 288677; Phot. Ind. **1915.** 729; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916.** II. 41). — L. Tranchant bildet Mangansuperoxyd in der Gelatineschicht durch Baden in Permanganatlösung und benutzt es als Pigment in den später mit Bichromat sensibilisierten Schichten (Eders Jahrb. **28.** 376). — E. Wachs. Zusatz von Quittenschleim verhindert das Abschwimmen der Chromatgummischicht von keramischen Unterlagen (D.R.P. 57[b]. 288329). — R. Zima beschrieb eine neue Spritztechnik des Gummidruckes (Phot. Corr. **52.** 126). — Kohlepapiere mit weißem Pigment sind unter einem Diapositiv zu verarbeiten. Die Halbtöne entstehen infolge Durchscheinens eines farbigen Papiers (Camera Craft **1915.** 497; Phot. Ind. **1916.** 141). — Photographisches Ätzverfahren von Glasplatten mit Hilfe von Albuminbichromatschichten (Wien. Mitt. **20.** 341). — Albumin soll die Lichter bei Gummidrucken rein weiß erhalten (Wien. Mitt. **20.** 510). — T. H. Greenall. Ausführliche Beschreibung des Ozobromprozesses (The Phot. Journ. of Amer. **1916.** Febr.-Heft. 54; Phot. Rundsch. **53.** 134; Phot. Ind. **1916.** 364; Phot. Chron. **1916.** 380; Phot. Corr. **53.** 281). — Ozobromdruck auf Holz und Leinwand (Wien. Mitt. **20.** 150). — Als Unterlage für Pigmentdiapositive wird Chromalbumin empfohlen (Phot. Ind. **1916.** 764).

4. Verfahren mit Eisensalzen.

Cyanotypie. Nach E. Valenta besteht eine große Anzahl der für den Cyanotypprozeß verwendeten Rohpapiere aus reiner Nadelholz-

zellulose und mineralischen Füllstoffen. Hadernzusätze und Strohzellulose fanden sich nur in dünneren Papiersorten. Der Zusatz an mineralischen Füllstoffen schwankte zwischen 6 und 14 %. Ein Lösungsgemisch aus Ferriammoniumcitrat und rotem Blutlaugensalz diente als Indikator für Reinheitsprüfung (Phot. Corr. **52**. 57). — Derselbe Forscher beschrieb die photochemischen Eigenschaften der diglykolatoferrisauren Salze und deren Verwendung in der Cyanotypie (Phot. Corr. **53**. 236) und wies auf die verschiedenen Zusätze hin, die bei den Cyanotypiepapieren eine Erhöhung der Empfindlichkeit und eine verlängerte Haltbarkeit erzeugen (Phot. Corr. **52**. 217). — H. Wandrowsky gab die Gesichtspunkte an, von denen aus das für das Eisenblau- und Eisengallusverfahren zu verwendende Rohpapier, sowie die für die Leimung dieses Papiers gebräuchlichen Papiere bewertet werden müssen. Bestimmend ist in allen Fällen Aufsaugefähigkeit und Adsorptionswirkung auf die lichtempfindlichen Salze bezw. deren Umwandlungsprodukte (Papier-Ztg. **41**. (1916) 1058 und 1079; Koll. Ztschr. **19**. 250). — Neuerungen in der Art des Schichtträgers brachte das Verfahren der Dürener Fabrik präparierter Papiere, nach dem ein Wiederkopieren der Zeichnungen dadurch verhindert wird, daß das Lichtpauspapier mit einem wasser- und säurebeständigen lichtundurchlässigen Aufstrich versehen wird (Antiheliospapier) (Papier-Ztg. **1914**. 686). — A. Ritschard und H. Renck stellten durchsichtiges Lichtpausleinen durch Behandeln appretierten Rohleinens mit Ölfirnis auf der einen und mit gelatinehaltiger Lichtpausmasse auf der anderen Seite her (D.R.P. 57^b. 294201; Phot. Corr. **53**. 415). — Eine größere Lichtbeständigkeit der Eisenblaubilder wurde durch nachträgliche Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd erreicht (Camera Craft **1913**. 477; Phot. Wochenbl. **40**. 17). — Schwarztonung von Blaueisendrucken wurde durch Überführung in komplexes Silbersalz und Wiederentwicklung mit Oxalat (Wien. Mitt. **20**. 182) und durch Behandeln mit Pottasche und Tannin erzielt (Wien. Mitt. **20**. 341). — Um Eisenblaudrucke in tiefschwarzen, violettschwarzen und sepiafarbenen Tönen zu erhalten, benutzt Th. Sommer Boraxbleichung und Tonung in Gallussäure (Phot. Welt **1915**. 21; Phot. Wochenbl. **41**. 142). — Verschiedene Umtonungen von Eisenblaudrucken nach Schwarz (mit Tannin oder Gallussäure), nach Grün (mit Eisensulfat), nach Lila (mit Borax, Kaliumoxalat, Rhodankalium), nach Violett (mit Bleiacetat) wurden Phot. Rundsch. **53**. 128 besprochen. — Über die Überführung von Eisenblaubildern in Silber- und Quecksilberbilder vergl. Phot. Chron. **1915**. 283.

Kalitypie. Die Selbstherstellung und Verarbeitung des Eisensilberpapiers beschrieb A. J. Jarman (The Photogr. Times **1915**. 339; Phot. Wochenbl. **41**. 182). — J. M. Sellors. Genaue Ausführung des Kalitypieverfahrens mit Angabe der Zusammensetzung der Bäder (Brit. Journ. **1916**. 304; Phot. Ind. **1916**. 514). — J. Thomson. Vorschriften für den Silberplatindruck (Phot. Ind. **1915**. 770; Phot. Rundsch. **53**. 38). — Kaliumbichromat soll im Hervorrufer die Gradation der Platindrucke härter machen (American Phot. **1916**. 334; Phot. Ind. **1916**. 593). — De Fabro setzte der Sensibilisierungslösung für Kalityppapier Kaliumpermanganat zu, um das im käuflichen Ferrioxalat vorhandene Ferrosalz

zu oxydieren (Phot. Corr. **53**. 78). Nach dem englischen Pat. 11193 bestehen die wesentlichen Bestandteile der Präparierlösung de Fabros in Ferrioxalat, Oxalsäure, Eisenchlorür und Silbernitrat. Soda oder Oxalat dient als Entwickler, Natriumthiosulfat als Fixierer (Brit. Journ. of Photogr. **1913**. 461; Eders Jahrb. **28**, 377). — Nach D.R.P. 261342 wollen G. W. Leighton und C. S. Babcock das Platinotyppapier ersetzen, indem sie das Papier mit einer Mischung von Silbersalz und Eisenoxalat präparieren, dem eine kleine Menge eines Quecksilbersalzes zugesetzt ist (Phot. Ind. **1913**. 1068; Eders Jahrb. **28**. 363). — Vergl. ferner über die Herstellung eines Silbereisensalzpapieres mit Urangehalt zur Erzielung platinartiger Töne in Phot. Chron. **1915**. 387; Phot. Rundsch. **52**. 234, und weitere Vorschriften für das Eisensilberverfahren in Phot. Chron. **1916**. 181 und 352.

5. Verschiedene Positivverfahren.

In Phot. Corr. **53**. 237 wurde darauf hingewiesen, daß verschiedene, als neu angegebene Kopierverfahren auf ältere, bereits von Nièpce de Saint-Victor gemachte Beobachtungen zurückzuführen sind, nach denen Jod- und andere Dämpfe sich an den schwarzen Stellen eines Kupferstiches oder einer gedruckten Schrift kondensieren und ihrerseits die Herstellung von Kopien ermöglichen. — Von A. Miethe wurde eine neue Ausführungsform der Daguerreotypie mitgeteilt, die von gesilberten Glasplatten ausgeht. Die Einzelheiten der Versilberung, der Politur, des Jodierens, Kopierens, Entwickelns und Vergoldens werden genau beschrieben (Phot. Rundsch. **52**. 65). — Ein Verfahren zur photographischen Aufnahme von Palimpsesten, mittels eines Ultraviolett nicht absorbierenden Objektives und bei ultravioletter Beleuchtung, wobei die radierte Primärschrift infolge ihrer Ultraviolettabsorption und Nichtfluoreszenz inaktinisch bleibt, wurde von G. Kögel ausgearbeitet (D.R.P. 57^b. 288327). — Das Verfahren von J. H. Christensen zur Herstellung von Bildern auf photographischem Wege wird dadurch gekennzeichnet, daß ein Bild, welches in einer, lichtempfindliche Metallverbindungen enthaltenden Schicht, aus für Wasser undurchdringlichen Kolloiden durch Belichten und Entwickeln erzeugt wurde, als Schablone für diffundierende Flüssigkeiten benutzt wird (D.R.P. Kl. 57^d. 289629). — Die Neue Photographische Gesellschaft, A.-G., Berlin-Steglitz führt ein neues Verfahren aus zur Herstellung von Bildern mittels Diffusion von Farbstoffen in eine aufsaugende Schicht (D.R.P. angem. 57^d. 14794). — The Hess-Ives Comp. Philadelphia. Verfahren, photographische Farbträgerkopien im Wege der Farbstoffübertragung auf ein einziges, mit einer Gelatineschicht versehenes Bildaufnehmerblatt zu übertragen (D.R.P. angem. 57^b. 62960). — Die aus Amerika stammende Wernertypie benutzt das von den Gebr. Lumière bei der Autochromie angegebene Umkehrverfahren zur Schnellphotographie auf Negativpapier, das gleichzeitig das Positiv liefert (Eders Jahrb. **28**. 341). — Bei der Präparation gewöhnlicher Salzpapiere durch Badeprozeß setzen Moss und Wade der Chlorsalzlösung eine gewisse Menge Bichromat und Bromkalium zur Erreichung größerer Tiefenwirkung zu, die durch An-

wendung schwach alkalischer Silbersalzlösung noch erhöht werden kann (Phot. Rundsch. **52**. 161; Phot. Chron. **1915**. 246). — Vorschriften für die Herstellung eines reinen Chlorsilberpapiers ohne Kolloide wurden gegeben in The Camera **1915**. 369; Phot. Ind. **1915**. 448). — Fr. Hocke. Lichtbilder auf Stoffgeweben (Wien. Mitt. **21**. 22). — E. Irmenbach. Farbige Photogramme auf Wolle und Seide mit Hilfe von Pigmentdruck, Einbeizen durch Chrom- und Eisensalze, Cyanotypie oder Buntdruck (Wien. Mitt. **21**. 278). — Eine einfache Methode zur Übertragung von Auskopier- und Bromsilberbildern auf Seide, Satin und Leinen wurde Phot. Ind. **1916**. 732 beschrieben.

Sensibilisierung von Seide mit Chlorsilber (The Camera **1915**. 751; Phot. Ind. **1916**. 140). — E. Pickmann beschrieb ein Verfahren des Uransilberdruckes (Eders Jahrb. **28**. 366) — M. Sandig färbte den Grund von Photographien dadurch, daß die Emulsionsschicht der Bilder mit einer alkalischen, mit Hydrosulfit versetzten Lösung eines durch Oxydation entwickelbaren Farbstoffs getränkt wurde (D.R.P. 268302; Chem.-Ztg. **1914**. Rpt. 44; Eders Jahrb. **28**. 371). — Von A. Traube wurde eine neue Modifikation der Diachromie angegeben. Wie früher Jodsilber, so dient jetzt Schwefelsilber bzw. Ferrocyankupfer als Adsorbens für den basischen Farbstoff (Phot. Rundsch. **53**. 150; Phot. Corr. **53**. 403). — P. Goedrich studierte den Einfluß der Sulfurierung auf die Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Naturasphalte. Die Sulfurierung mittels Chlorschwefel ist mehr ein Substitutions- als ein Additionsvorgang. Der Sauerstoff spielt beim Unlöslichwerden des Asphalts im Licht eine Rolle als Katalysator. Die Sulfurierung erhöht die Empfindlichkeit, die sich auf den ganzen Bereich des sichtbaren Spektrums erstreckt. Die bei Asphaltlösungen vorhandenen Absorptionsbänder in Blau und Gelb verschwinden in den sulfurierten Produkten (Ber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. Wien. Abt. IIa. 124. Bd. mathem.-naturw. Kl.; Phot. Corr. **52**. 221). Nach weiteren Untersuchungen desselben Forschers erfährt die Lichtempfindlichkeit der Petrolasphalte gegenüber derjenigen der Naturasphalte durch Sulfurierung mit Chlorschwefel eher eine Schwächung als eine Steigerung (Phot. Corr. **53**. 169). — Molisch stellte Photographien auf Laubblättern in dem Sinne her, daß das Chlorophyll dem Silbersalz, das Stärkekorn dem Silberkorn und Jod dem Entwickler entsprach (Phot. Ind. **1915**. 284). — F. D. Burt. Praktische Winke zur Reproduktion von Strichzeichnungen, Schwarz- und Weißblättern, wie auch von Photographien (American Photography **1916**. 18; Phot. Ind. **1916**. 273). — Als Zusatz zur Papierleimung für photographische Zwecke empfahl M. Roth schwer- und unlösliche Fettseifen, die verhindern sollen, daß die Silbersalzemulsionen mit den in der Papierfaser befindlichen metallischen Verunreinigungen in Reaktion treten (D.R.P. 57[b]. 285562; Zeitschr. f. angew. Chem. **28**. II. 390). — H. Beck und E. Jacobi. Verfahren zur photochemischen Herstellung von Druckformen aus entwickelten, fixierten, gewässerten und erhitzten Gelatinesilberbildern (D.R.P. 57[d]. 284071). — P. v. Schrott. Verfahren zur Herstellung ätzfähiger Kopien unter Verwendung von Bromsilbergelatine (D.R.P. angem. Sch. 57[d]. 50019). — Ein neues photokeramisches Verfahren mittels

bichromathaltigem Eiweiß wurde Phot. Ind. **1915.** 225 beschrieben. — J. Behrbohm. Die Verfahren der Photokeramik (Atelier d. Photogr. **1916.** 61). — Auf folgende, in Eders Jahrb. **28.** veröffentlichten Berichte über die Fortschritte in den verschiedenen photomechanischen Verfahren sei nur kurz hingewiesen. Lichtdruck und verwandte Verfahren, S. 391; Photolithographie und verwandte Verfahren, S. 402; Farbendruckverfahren, Bronzedruck, dazu gehörige Maschinen und Farben, S. 493; Heliogravüre, Schnellpressentiefdruck, S. 461; Flachdruck, verschiedene darauf bezügliche Verfahren, künstliche Lithographiesteine, Pressen und Farben, S. 407; Hochdruck, dazu gehörige Raster, Ätzmaschinen, Druckpressen, Apparate und Farben, S. 439.

XVI. Wirkungen fremder Energiearten auf Bromsilbergelatine.

1. Einwirkung von Röntgen- und Radiumstrahlen.

Ein Vergleich zwischen reiner Lichtwirkung und Röntgenwirkung auf Bromsilber führte Lüppo-Cramer zu der Annahme, daß Röntgenstrahlen das erste Keimsilber in höher disperser Form abscheiden als reine Lichtstrahlen, wobei die Annahme einer primären Zerstäubung durch Röntgenstrahlen ebenso entbehrlich sei wie bei der Lichtwirkung. Bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen sei die Bildung zahlreicherer, aber kleinerer Zersetzungszentren (hervorgerufen durch Halogenabspaltung und Silberkeimbildung) als wie bei reiner Lichtwirkung wahrscheinlich (Zeitschr. f. wiss. Photogr. **15.** 313). — Auch J. K. A. Wertheim-Salomonson verglich die Wirkung von Röntgenstrahlen mit derjenigen von Lichtstrahlen auf Bromsilbergelatine und fand, daß die Neigung der charakteristischen Kurven im Gebiete korrekter Exposition für Licht beträchtlich größer ist wie für Röntgenstrahlen, weil die Schicht Lichtstrahlen stark, Röntgenstrahlen nur mäßig absorbiert. Entgegen der Lichtwirkung, die vorwiegend an der Schichtoberfläche eintrete, verteile sich die Röntgenwirkung gleichmäßig durch die Dicke der Schicht. Diese Befunde sind für die Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen von Bedeutung (Fortschr. d. Röntgenstr. **23.** 509; Zentralbl. für Röntgenstr. **1916.** 176).

Fr. Dessauer und B. Wiesner beschreiben in ihrem Kompendium der Röntgenaufnahmen und Röntgendurchleuchtung eingehend die photochemischen Hilfsmethoden (Verl. O. Nemmich, Leipzig 1915). — Von W. Friedrich und P. P. Koch wurde mittels Röhrenphotometer eine Methode zur Bestimmung der relativen Werte der Intensität der Röntgenstrahlen ausgearbeitet (Ann. d. Phys. **1914.** 399; Zentralbl. f. Röntgenstr. **1915.** 110). — Bei der Höchstmessung von Röntgenstrahlen auf photographischem Wege beobachtete F. Voltz, daß die Werte der Wehneltskala von dem Charakter der photographischen Platte, nicht aber von der Art des Entwicklers abhängig ist. Die absolute Zuverlässigkeit der photographischen Meßmethode sei daher nicht einwandfrei (Phys. Zeitschr. **1915.** 306; Zentralbl. f. Röntgenstr. **1915.** 410; Chem. Zentralbl. **1915.** II. 871). — Dagegen hielt J. Wertheim-Salomonson für praktische Zwecke die photographische Härtemessung für genügend (Phys. Zeitschr. **16.** 389; Chem. Zentralbl. **1916.** I. 44). — Bei einer Diskussion der Arbeiten Bela Alexanders (vergl. Phys. Zeitschr. **16.** 141; Chem.

Zentralbl. **1915**. I. 1193) fand P. Knipping, daß die X-Strahlen bei der Erzeugung von Raumtiefe keine wesentliche Rolle spielen, sondern daß auch Licht auf dem Bilde eine solche erzeugen könne (Phys. Zeitschr. **19**. 280). — A. Landouzy. Röntgenplatten aus biegsamen und nicht brennbaren Gelatinehäutchen (Compt. rend. **1915**. Bd. 160. 21; Zentralbl. f. Röntgenstr. **1916**. 367: Chem. Zentralbl. **1915**. I. 647). — C. Vaillant erzielte auf Bromsilbergelatinepapier unter Zuhilfenahme eines Verstärkungsschirmes und bei Entwicklung mit Hydrochinonpottasche gute radiographische Negative (C. r. de l'Acad. des sciences **159**. 498; Chem. Zentralbl. **1915**. I. 1045). — H. Schwarz. Über den Ersatz von Röntgenplatten durch Bromsilberpapier (Zentralbl. f. Röntgenstr. **1916**. 368). — Rivier und Dupoux wandten für Röntgenphotographien Metallplatten an. Nach dem Fixieren ist das Positiv sichtbar. Harte Strahlen ermöglichen Expositionen von nur 6—60 Sekundendauer (C. r. de l'Acad. des sciences **160**. 146; Chem. Zentralbl. **1915**. I. 646). — Mehrere Arbeiten beschäftigten sich während der Berichtzeit mit dem Verlaufe der Bahnen der α-Teilchen und dem Nachweis desselben auf photographischem Wege. D. Bose wies durch photographische Aufnahmen nach der Wilsonschen Expansionsmethode die Ionisationsbahnen von H-Teilchen nach, die durch Zusammenstoß von α-Teilchen bei ihrem Durchgange durch Wasserstoff mit H-Atomen erzeugt werden. Gleichzeitig ließen sich die Bahnen der stoßenden, abgelenkten α-Teilchen bestimmen (Phys. Zeitschr. **17**. 388; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 716). — S. Kinoshita und H. Ikeuti bestimmten die Bahnen und die Reichweite der α-Teilchen des Radium C durch Einwirkung auf Bromsilbergelatine (Philos. Magazine **29**. 420; Chem. Zentralbl **1915**. I. 871). — H. Ikeuti setzte eine Eisenkugel der Einwirkung von Radiumemanation aus, ließ sie auf die Schichtseite einer photographischen Platte aufschlagen und machte so die α-Strahlenbahnen des Ra A deutlich sichtbar (Philos. Magazine **32**. 129; Chem. Zentralbl. **1916**. II. 715). — W. Michel zeigte bei seinen Untersuchungen über die Wirkungen der α-Teilchen auf die photographische Platte, daß die hervorgerufenen, mikroskopisch kleinen Schwärzungen durch den Entwicklungs- und Fixierprozeß praktisch keine Größenänderung erleiden. Die Reichweite der α-Strahlen von Polonium in Bromsilbergelatine wurde zu 23 $\mu\mu$ ermittelt (Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung **68**. Wien. Sitz.-Ber. Bd. **123**. 1955; Phys.-Chem. Zentralbl. **11**. 35). — R. R. Sahni benutzte zur photographischen Untersuchung radioaktiver Strahlen die „Laternenplatten" von Wratten und Wainwright. α-Strahlen erzeugen geradlinige, radial von einem Kern ausgehende Spuren. β- und γ-Strahlen lassen die radialen Ausläufer des Kerns nicht erkennen (Philos. Magazine **29**. 836; Chem. Zentralbl. **1915**. II. 305). — Auch H. P. Walmsley und W. Makower stellten Untersuchungen über den photographischen Effekt der einzelnen α-Partikel an (Manchester Lit. and Phil. Soc. 7. April 1914; Nature **93**. 288; Phys.-Chem. Zentralbl. **11**. 36). — Dieselben Forscher wiesen auf photographischem Wege die Einwirkung eines starken Magnetfeldes auf den beim Zerfall von Radium A auftretenden Rückstrom von Radium B nach (Philos. Magazine **29**. 253;

Chem. Zentralbl. **1915.** I. 822). — H. Hinterberger zeigte, daß aus der Leuchtmasse sogenannter Radiumuhren zweierlei Ausstrahlungen auf photographische Schichten wirken. Die sichtbare Strahlung, die wie gewöhnliches Licht wirkt und die unsichtbare Radiumstrahlung. Die sichtbare Strahlung wird nach Phosphoreszenz und Dauerleuchten unterschieden, sie wird im ersten Falle durch Licht, im zweiten durch Radium erregt (Wien. Mitt. **21.** 329). — A. Imhof bediente sich bei seinen Studien über die Durchlässigkeit von Metallblättern gegenüber radioaktiven Strahlen bei Uranoxyd des photographischen Nachweises (Zeitschr. f. wiss. Phot. **14.** 171; Chem. Zentralbl. **1915.** I. 2).

2. Einwirkung von Gasen.

Während sich die positive, d. h. entwickelungsbeschleunigende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf während der Reifung entstandene Schleierkeime leicht nachweisen läßt, ist nach Lüppo-Cramer diese Einwirkung auf das durch Belichtung entstandene Silber gering und schwer nachweisbar. Die negative Wirkung des dampfförmigen Wasserstoffsuperoxyds auf das latente Bild ist bei längerer Einwirkung dagegen weitgehend (Phot. Corr. **52.** 135). — Die sogenannten photechischen Wirkungen lassen sich nach Lüppo-Cramer in vielen Fällen auf Wasserstoffsuperoxyd zurückführen und durch Katalysatoren, die die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds beschleunigen, verhindern. Zu diesen gehören Eisenvitriol, Eisenchlorid, Kaliumferrioxalat, Kupfervitriol, Mono- und Bichromate, Urannitrat, Jodkalium bei Gegenwart von Alkali und kolloidales Silber. Besonders bewährte sich Mangansuperoxyd als Katalysator. Die hohe Empfindlichkeit panchromatischer Platten gegen photechische Wirkungen beruht auf der leichten Zersetzlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds durch Isocyanine. Als praktische Anwendung älterer und neuerer Versuchsergebnisse kann man die Haltbarkeit der in Papier (Holzschliff, Harzleimung) verpackten Platten dadurch erhöhen, daß man das Papier mit den genannten Katalysatoren imprägniert odet es durch längere Dunkellagerung „sterilisiert" (Phot. Ind. **1916.** 649 und 712). — R. E. Liesegang und Lüppo-Cramer besprachen die Einwirkung verschiedener Gase wie Formaldehyd, Phosphorwasserstoff, Leuchtgas, Acetylen, Schwefelwasserstoff bei Verteilung in atmosphärischer Luft auf Bromsilbergelatine (Phot. Ind. **1915.** 43 und 88; Phot. f. Alle **1915.** 38; Phot. Wochenbl. **41.** 111). — Lüppo-Cramer warnte vor den Dämpfen schwefeliger Säure, die sich aus angesäuertem Fixierbad entwickeln und auf die in der Nähe aufbewahrten Platten einwirken können (Phot. Ind. **1916.** 761). — Vergl. auch Lüppo-Cramer. Laboratoriumsluft und lichtempfindliche Schichten (Phot. Ind. **1915.** Heft 6). — Die photochemische Wirkung der Harze auf die photographische Platte erklärte Vignolo-Lutati dadurch, daß die Bildung von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd während der Autoxydation der Harze von einer Ausstrahlung begleitet wird, deren Auftreten mit der während der chemischen Reaktion stattfindenden Energieänderung im Zusammenhang steht (Eders Jahrb. **28.** 267).

In Ergänzung der Arbeiten von Matuschek und Henning (Eders

Jahrb. **1912**. 384) stellten J. H. Mathews und L. H. Dewey bei ihren Untersuchungen über das Auftreten photochemisch wirksamer Strahlen bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen fest, daß die gefundene Wirkung auf die photographische Platte nicht durch Strahlen irgend welcher Art, sondern durch gasförmige Reaktionsprodukte bedingt ist (Chem. Zentralbl. **1913**. I. 1908; Journ. of phys. Chem. **17**. 230). — Über sachgemäßes Aufbewahren von Platten und Papieren vergl. Phot. Rundsch. **53**. 9).

XVII. Verschiedenes.

Nach den Ausführungen E. Goldbergs auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker, Leipzig 1916, äußert sich der Lichthof bei photographischen Platten auf solchen Aufnahmen, die starke Lichtkontraste aufweisen, in Form von hellen Säumen oder Kreisen, die die hellen Gegenstände umgrenzen. Da diese Erscheinung sehr störend auftritt, so werden in vielen Fällen lichthoffreie Platten benutzt. Der Vergleich zwischen verschiedenen Sorten lichthoffreier Platten ist ziemlich schwierig, da die Stärke des Lichthofes von der Dicke des Glases, vom Brechungsexponenten des Hintergusses usw. abhängt. Bis jetzt wurde die Lichtstärke ermittelt, die notwendig ist zur Erzielung eines Lichthofkreises um eine punktförmige oder engbegrenzte Stelle. E. Goldberg bestimmte dagegen die Stärke des Schleiers, der infolge der Lichthoferscheinung auf einer vom Licht verdeckten Stelle der Platte entsteht. Um die Stärke dieses Schleiers unabhängig von der Belichtungszeit festzustellen, wird auf dieselbe Platte ein Graukeil kopiert und mit Hilfe eines Schwärzungsmesser die Stelle des Keils ermittelt, die dem Schleier auf den vom Licht verdeckten Stellen der Platte entspricht. In einer Tabelle werden die Ergebnisse zusammengestellt, aus denen zu ersehen ist, daß die Platten mit einer rot gefärbten Zwischenschicht bei weitem die besten sind, was die Vermeidung des Lichthofes anbetrifft (Bericht in der Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. I. 394; Phot. Ind. **1916**. 665). — M. Frank stellte die Ursachen des Lichthofes zusammen und beschrieb die Möglichkeiten der Vermeidung (Wien. Mitt. **20**. 340). — P. Konklin bestätigte aufs neue, daß sich der Lichthof durch Anwendung mehrfach übereinandergegossener Bromsilbergelatineschichten vermeiden läßt (Phot. Ind. **1915**. 477). — Die Entfernung des Lichthofes durch Wiederentwickeln nach vorhergegangenem Ausbleichen wurde empfohlen in Phot. Wochenbl. **42**. 148. — Beschleunigte Oberflächenentwicklung zur Vermeidung der Lichthofbildung (Wien. Mitt. **20**. 277). — Zur Vermeidung des Lichthofes wurden geeignete Mischungen für die Präparierung der Plattenrückseite empfohlen in Phot. Rundsch. **52**. 233. — Lüppo-Cramer beschrieb die Herstellung von Mangandioxydgelatine, wobei das Dioxyd in hochdisperser Form durch Umsetzung zwischen Permanganat und Manganosulfat vollzogen wird. Die Schichten eignen sich gut als Schutz gegen Lichthof und sind durch Bisulfit leicht zu entfärben (Koll. Zeitschr. **19**. 241). — Nach Joh. Herzog u. Co.-Hemelingen kann durch die Anwendung von grün gefärbten Plattenglas dem Auftreten des Lichthofes entgegengewirkt werden (G.M. Nr. 643308). — Eine zusammenfassende Abhandlung über Fortschritte

und Neuerungen bei der Herstellung und Verwendung photographischer Präparate lieferten J. M. Eder und E. Valenta (Chem. Ind. **39**. 180). — M. Frank. Allgemeinverständliche Darstellung der Photochemie photographischer Vorgänge (Atelier d. Photogr. **1915**. 91). — H. Schmidt. Zusammenstellung der gebräuchlichen photographischen Chemikalien und Reagenzien (Phot. Chron. **1915**. 108). — F. Fritz. Beitrag zur Geschichte der Entdeckung der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze (Eders Jahrb. **28**. 151; Cöthen 1914). — Hinweise für die Vermeidung und Verbesserung von Fehlern finden sich in folgenden Arbeiten: H. Müller. Die Mißerfolge in der Photographie und die Mittel zu ihrer Beseitigung (W. Knapp, Halle a. S.). — O. Mente. Für die Verbesserung harter Negative kommt neben der Persulfatabschwächung (nach Lumière) und der Ausbleichung und Wiederentwicklung des Silberbildes (nach Eder und Namias) auch das Kopieren vom gebleichten Negativ in Betracht. — Von den Gebr. Lumière wurde das Behandeln des zu harten Negativs mit einer, vorwiegend die an Silber armen Stellen färbenden, Indulinlösung empfohlen. Für das sicherste Verfahren hält O. Mente das Umkopieren über ein Diapositiv. Für sehr stark unterbelichtete Negative empfiehlt sich die Anwendung von Sublimatbleichung und eine in der Aufsicht hergestellte Reproduktion von der mit Asphalt hinterkleideten Platte. Auch das Bequerelsche Nachkopierverfahren bei Auskopierpapieren kann dazu dienen, die harte Gradation eines Negativs auszugleichen. Bei Entwicklungspapier bewährte sich das Entwickeln mit verdünntem Entwickler sowie die getrennte Entwicklung (Anentwickeln mit konzentriertem Entwickler und Ausentwickeln in Wasser) und die intermittierende Entwicklung. Die Verfahren von Mercier, Sterry und Namias beruhen auf der Entwicklungsverzögerung in den Lichtern durch Vorbehandlung mit oxydierenden Lösungen (Atelier d. Photogr. **1916**. 2 und 10). — Klimsch und Cie. Verfahren zum örtlichen Abschwächen, Verstärken und Färben. An Stelle des Wassers werden Lösungsmittel empfohlen, die, ohne auszufließen, allmählich in die Bildschicht eindringen, wie Glycerin (D.R.P. 57^b. 290719). — L. Gevaert vermeidet Entladungsfunken bei Films durch Auftragen einer Dextrinschicht auf der Rückseite (Franz. Pat. 459870; La Photographie **1914**. 48; Eders Jahrb. **28**. 333). — Nach Lüppo-Cramer ist bei der Belasschen Methode zur Herstellung von Duplikatnegativen der Haupteinfluß beim Zustandekommen der Reaktion der Chromgerbung zuzuschreiben, während die Solarisation eine untergeordnete Rolle spielt (vergl. auch die Arbeiten von Eder und Pizzighelli (Phot. Rundsch. **53**. 55; Koll. Zeitschr. **18**. 171). — Auch nach E. Stenger ist die Verringerung der Entwicklungsfähigkeit des solarisierten Bildes durch Gerbung der Gelatine maßgebend. Steigende Kopierdauer bei der mit Bichromat sensibilisierten Bromsilbergelatine führte bei konstanter Entwicklungszeit zu einem Optimum der Gradation. Diese wird mit steigender Entwicklungszeit bei konstanter Kopierzeit härter. Den gleichen Effekt bewirken stärkere Bichromatlösungen und eine Nachbelichtung der gewaschenen, bichromatfreien Schicht (Phot. Rundsch. **52**. 157). — P. Hanneke beschrieb die An-

wendung von Filmmaterial für die Herstellung von Duplikatnegativen mittels des Bichromatverfahrens (Phot. Rundsch. **53**. 77). — A. Dyroff stellte Duplikatnegative über ein Diapositiv mittels des Öl- oder Gummidruckes her. Dadurch erhalten alle von dem Duplikatnegative hergestellten Abzüge von vornherein den Charakter eines Kunstdruckes (D.R.P. 57^b. 287985; Zeitschr. f. angew. Chem. **1915**. II. 606). — Rob. Renger-Patzsch gewann von unterexponierten Negativen durch Herstellung eines Duplikatnegativs von dem unfixierten ersten Negativ noch brauchbare Resultate (Phot. Ind. **1916**. 159). — P. Hanneke. Die Verbesserung harter Negative nach dem Ederschen Ausbleichverfahren und durch Vermittlung eines Duplikatnegativs (Atelier d. Photogr. **1916**. 61). — M. Kundt. Charakterisierung verschiedener Verfahren zur Herstellung von Duplikatnegativen (Phot. Chron. **1916**. 137). — Herstellung von Duplikatnegativen mit Hilfe der Solarisation (Wien. Mitt. **20**. 304). — Duplikatnegative nach dem Ausbleichverfahren (Phot. Chron. **1916**. 286). — Die Luminographie, eine Variante der Playertypie, benutzt phosphoreszierende Leuchtplatten, um von Druckschriften, Zeichnungen u. a. im auffallenden Lichte negative Bilder herzustellen (Wien-Leipzig bei Hartleben). — Methylalkohol zum raschen Trocknen von Negativen und Bromsilberpapieren wurde auch von W. H. Idzerda empfohlen (Phot. Ind. **1915**. 239 und 305). — Das Verfahren von W. Hommel zum Trocknen photographischer Platten, Films usw. ist dadurch gekennzeichnet, daß der atmosphärische Luftdruck des Trockenraumes herabgesetzt wird (D.R.P. 57^b. 286933; Phot. Ind. **1915**. 635: Phot. Corr. **53**. 215). — Über die Herstellung vergrößerter Negative vergl. The Camera **1916**. 38; Phot. Ind. **1916**. 159. — Die verschiedenen Methoden der Aufarbeitung photographischer Rückstände und deren Rentabilität wurden von K. Kieser eingehend diskutiert (Phot. Ind. **1915** 503). — Über die Sammlung photographischer Rückstände vergl. Phot. Ind. **1916**. 471 (nach The Photographic Journ. of America). — Jarman. Die Verwendung gebrauchter Fixierbäder zum Versilbern (The Phot. Journ. of America **1915** No. 3. 148; Phot. Ind. **1915**. 305). — J. Blondel und A. Chopin. Verfahren zur Herstellung photographischer Abziehfilms oder -papiere (D.R.P. 57^b. 263975). — S. M. Furnald. Das Abziehen der Schicht von Trockenplatten (Photo Era **1916**. 131; Phot. Ind. **1916**. 325). — Härten und Abziehen der Gelatineschicht von Negativen und Positiven (Phot. Chron. **1916**. 177). — R. Renger-Patzsch. Verbessertes Trockenaufziehverfahren für Positivpapiere (Phot. Ind. **1915**. 265). — O. Kühn. Lackieren von Negativen (Wien. Mitt. **1915**. 269). — Transparentmachen von Papieren mit Wachslösung (Wien. Mitt. **1915**. 182). — Lüppo-Cramer erhielt sehr feinkörnige Mattschichten durch Baden von Gelatineplatten in 3% Schwefelsäurelösung, 10 Minuten langes Waschen und Behandeln mit 2% Bariumchloridlösung (Phot. Rundsch. **52**. 57; Zeitschr. f. angew. Chem. **1916**. II. 41). — Über Mattscheibenätzung durch Präparieren einer Glasplatte mit fluornatriumhaltiger Gelatine und durch nachfolgende Behandlung im Säurebad vergl. Phot. Welt **1915**. 44; Phot. Wochenbl. **45**. 190. — Selbstherstellung von Mattgläsern (Phot. Chron. **1916**. 253).

Die photochemischen Vorgänge in der Photographie.

Von

Dr. med. Fritz Schanz, Dresden.

(Mit einer Tafel.)

Meine Untersuchungen über die Wirkungen des Lichtes auf die lebende Substanz[1]) haben ergeben, daß in dialysierten Eiweißösungen durch Licht die leichter löslichen Eiweißkörper in schwerer lösliche übergeführt werden, und es gibt zahlreiche Stoffe, die diesen Vorgang im positiven und negativen Sinne beeinflussen. Auch bei einer größeren Anzahl anderer organischer Substanzen habe ich die Veränderungen, die sie im Licht erleiden, verfolgt. Die Arbeit erscheint unter dem Titel: „Biochemische Wirkungen des Lichtes" im Pflügerschen Archiv für Physiologie, Bd. 170, und auch in meiner Arbeit: „Licht und Leben", die in v. Gräfes Archiv für Ophthalmologie, Bd. 95, erscheint, werden diese Versuche besprochen. Sie haben ergeben, daß alle organischen Substanzen, auch im chemisch reinen Zustand, sich in dem Licht zersetzen, das von ihnen absorbiert wird. Bei Substanzen, die wasserklare Lösungen bilden, liegt das Absorptionsgebiet im Ultraviolett und bei Stoffen, die im Tageslicht beständig sind, im äußeren Ultraviolett. Als äußeres Ultraviolett sind die Strahlen zu betrachten, die im Tageslicht in der Tiefebene nicht mehr enthalten sind. Die Grenze zwischen den inneren und äußeren ultra violetten Strahlen liegt bei etwa λ 300 $\mu\mu$. Die äußeren ultravioletten Strahlen zeigen ganz besonders intensive chemische Wirkungen. Wir sehen ihre Wirkungen am besten bei dem Lichte der Quarzlampe. Durch solches Licht lassen sich die organischen Substanzen bis auf ihre Elemente und Radikale zerlegen. Je kurzwelliger die Strahlen, desto mehr sind sie imstande, das Gefüge der Moleküle zu zersprengen.

Bei diesen Arbeiten hielt ich es für geraten, einmal zu prüfen, ob nicht aus den photochemischen Vorgängen bei der Photographie Gewinn zu ziehen ist für das Studium der biochemischen Lichtwirkungen.

In der Photographie werden in den Bildträgern chemische Substanzen, vor allem Silbersalze, untergebracht, von denen man annimmt, daß ihre Veränderungen im Licht sichtbar werden, daß sie das Bild erzeugen. Die Bildträger hat man mit Absicht so bezeichnet, um auszudrücken, daß sie am Bildprozesse selbst nicht beteiligt sind. Als Bildträger gelten Papier, Kollodium, Gelatine und Eiweiß. Das Papier wird mit den lichtempfindlichen Salzen imprägniert, indem man es erst in Jod- oder Chlormetallösung, dann in Höllensteinlösung taucht. Dabei kann man feststellen, daß das Papier, auch chemisch, auf die zur Im-

[1]) F. Schanz, Die Wirkungen des Lichtes auf die lebende Substanz, Pflügers Archiv f. Physiologie, Bd. 161, und Die Lichtreaktion der Eiweißkörper, daselbst, Bd. 164 und Separatabdruck. Verlag Martin Hager in Bonn, 1916.



prägnation dienenden Präparate wirkt. So bewirkt es die Reduktion der Eisen-, Chrom- und Uranverbindungen, des Höllensteins und anderer Körper, die für sich allein im Licht nicht zersetzbar sind. (Vogel, Photochemie, S. 335.) Man sieht den die Lichtwirkung steigernden Einfluß der Holzfaser an den Stellen, wo das Papier durch unorganische oder organische Beimengungen, wie Gips, Eisensalze, Kochsalz, Leim, Fette und Holz, verunreinigt ist. Papier ist lichtempfindlich. Gewöhnliches Schreibpapier und Druckpapier vergilbt im Lichte in auffallender Weise, manches in der Augustsonne in 3—4 Tagen. Prof. Wicsner stellte nähere Untersuchungen über das Vergilben von Holzschliffpapieren an. Stücke solchen Papieres lassen bei fast senkrechtem Auffall direkter Sonnenstrahlen den Beginn des Vergilbens bereits nach einer Stunde erkennen. Feuchtigkeit begünstigt sehr die Vergilbung, ist aber zum Eintritt der Erscheinung nicht unbedingt erforderlich. Die Stärke des Lichtes, besonders die Brechbarkeit desselben, hat auf die Vergilbung großen Einfluß. Wie Vogel nachwies, sind es vorwiegend die stark brechbaren Strahlen, welche die Vergilbung des Holzpapiers bedingen.

Wir haben also im Papier einen Bildträger, der photosensibel ist, und zwar vorwiegend für Blau, Violett und Ultraviolett. Ein anderer Bildträger, der ebenfalls für diese Strahlen lichtempfindlich ist, ist, wie ich gezeigt habe, das Eiweiß. Daß es in Blau und Violett absorbiert, erkennt man schon an der gelblichen Farbe seiner Lösungen. Wie intensiv es im Ultraviolett absorbiert, lehren die Spektren, die ich in Aufnahme I abgebildet habe. Die Spektren wurden mit einem Quarzspektrographen aufgenommen. Zwischen dem Lichtbogen einer offenen Bogenlampe, die dabei als Lichtquelle diente, wurden in einem 1 cm dicken Quarztrog die Untersuchungflüssigkeiten gebracht. Das erste Spektrum jeder Aufnahme ist das der offenen Bogenlampe, bei den folgenden Spektren ist der Quarztrog mit der Untersuchungsflüssigkeit in den Strahlengang eingeschalten. Bei den ersten drei Aufnahmen wurde die Belichtungszeit ansteigend verlängert, bei den beiden letzten Aufnahmen wurde die Konzentration der Untersuchungflüssigkeit gesteigert. Aufnahme II zeigt die Lichtabsorption einer 10%igen Gelatinelösung und Aufnahme III einer flüssigen Kollodiumlösung. Die Aufnahmen I—III lehren uns, wie intensiv diese Bildträger das ultraviolotte Licht absorbieren. Von diesen Substanzen lassen sich untereinander vergleichbare Lösungen nicht herstellen. Man kann daher auch die Spektren untereinander nicht vergleichen. Ich habe solche Lösungen in verschiedener Konsistenz und in verschiedener Schichtendicke aufgenommen. Ich habe dabei den Eindruck gewonnen, daß die Gelatine am stärksten absorbiert, dann kommt das Eiereiweiß und dann erst das Kollodium.

Bromkalium und Höllensteinlösung absorbieren, wie Aufnahme IV und V zeigen, wenig Licht im äußeren Ultraviolett. Von den Silbersalzen, die sich im Bildträger bilden, ist das Chlorsilber im Sonnenlicht ganz unempfindlich. Vogel sagt darüber: „Auch sorgfältig gereinigtes Chlorsilber bleibt im Vakuum, selbst bei stärkstem Sonnenlicht, Jahre hindurch farblos“ (Photochemie, S. 111). Wenn solche an sich lichtunempfindliche Salze in Gegenwart des Bildträgers, dessen hohes Licht-

absorptionsvermögen ich gezeigt, Veränderungen erleiden, ist so doch das Nächstliegendste, daß der Bildträger durch Licht Veränderungen erleidet, die bei Gegenwart von Silbersalzen sichtbar werden. Bromsilber ist an sich lichtempfindlich, wir haben daher in den Bromsilberplatten das Zusammentreffen zweier lichtempfindlicher Substanzen. Daraus erklärt sich die hohe Empfindlichkeit dieser Platten. Daß der Bildträger der empfindlichere Teil derselben ist, ergibt sich daraus, daß die Lichtempfindlichkeit der Bromsilberplatte auch da anfängt, wo die Bildträger beginnen, merklich zu absorbieren. Daß das Licht je nach Intensität und Wellenlänge bei gleicher Exposition im photographischen Bild so wunderbare Abstufungen schafft, dürfte auch dafür sprechen, daß Veränderungen an dem viel komplizierteren Aufbau der Moleküle des Bildträgers vorliegen als an den ziemlich einfach aufgebauten Molekülen der in der Platte enthaltenen Silbersalze.

Man hat gelernt, optische Sensibilisatoren zu verwenden, um die Platte auch für die langwelligen Lichtstrahlen empfindlich zu machen. Man bringt in die Bildträger gewisse Farbstoffe und erreicht dadurch eine Empfindlichkeit der Platten für Strahlen, die sonst nicht wirksam werden. Wenn man Eiweiß mit solchen Farben in Berührung bringt, so bilden sich Farbstoffeiweiße. Aus den histologischen Untersuchungen wissen wir, wie innige Beziehungen zwischen diesen Farbstoffen und den Eiweißkörpern bestehen. Das Eiweiß reißt den Farbstoff an sich, die verschiedenen Eiweißarten in verschiedener Intensität und mit gewisser Auswahl. Wir erhalten durch diese Färbung wunderbar bunte Bilder von der Struktur tierischer und pflanzlicher Gewebe. Diese Farbstoffeiweiße müssen mehr Licht absorbieren als die gewöhnlichen Eiweiße; zu dem Licht, das sie sonst absorbieren, kommen noch die Strahlen, die zu ihrer Farbe komplementär sind. Diese Strahlen sind nicht wirkungslos, sie erzeugen Veränderungen, die das Licht an ungefärbtem Eiweiß nicht hervorzurufen vermag. Gelatine, Kollodium und die Holzfaser haben ähnliche Beziehungen zu den Farbstoffen wie die Eiweiße, und wir können annehmen, daß Farbstoffe, die zu einer innigeren Verbindung mit den Stoffen des Bildträgers treten, die Lichtempfindlichkeit der Platte für die zu dieser Farbe komplementären Strahlen erzeugen. Die Farbstoffe, die von der Photographie zur optischen Sensibilisation verwandt werden, haben mehr Beziehungen zu den „Bildträgern" als zu den Silbersalzen, und spricht dieser Umstand auch dafür, daß der „Bildträger" den lichtempfindlicheren Teil der photographischen Platte ausmacht.

Wir haben jetzt Einblick erlangt in die biochemischen Wirkungen des Lichtes und die optische Sensibilisierung in der belebten Natur. Beide Prozesse decken sich mit den photochemischen und sensibilisierenden Vorgängen, die bei der Photographie schon zu hoher technischer Vollkommenheit ausgebildet sind.

(Eingegangen am 11. Januar 1918.)



Über eine Methode zur Bestimmung spektraler Intensitäten auf photographischem Wege.

Von

G. Holst und L. Hamburger.[1])

Mit 2 Figuren im Text.

I. Einleitung.

Die Frage, was für einen Einfluß kleine Quantitäten von Beimengungen und andere Faktoren auf die Lichtemission eines Gases ausüben, veranlaßte uns, nach einer Methode zu suchen, mittelst deren man auf einfache Weise eine Übersicht über die Veränderungen in der Lichtemission gewinnen könnte. Auf diese Weise gelangten wir zu einer Arbeitsmethode, die sich aufs engste an die bekannte Keilmethode[2]), die zur Bestimmung der Absorptionsspektren verwandt wird, anschließt. Die nach dieser Methode erhaltenen Photographien sind sehr übersichtlich,[3]) die Höhe des Spektrums ist ein Maß für die Absorption in dem betreffenden Wellenlängengebiet. Analog damit haben wir unseren Spektrographen[4]) so eingerichtet, daß die Höhe der Spektrallinie zum Maßstabe wird für die Intensität des auffallenden Lichtes. Wir haben zu diesem Zweck dicht vor dem Spalt einen drehbaren Sektor mit radial zunehmender Öffnung angebracht. Die Belichtungsdauer nimmt also längs der Spektrallinie von unten nach oben zu und damit auch die Schwärzung. Die intensivsten Linien werden auf der Platte am längsten.[5])

II. Einrichtung des Apparats.

Der Sektor muß so konstruiert werden, daß eine einfache Beziehung besteht zwischen der Länge der Spektrallinie und der Intensität des auffallenden Lichtes. Für diesen Zweck ist es von der größten Wichtigkeit, daß man weiß, in welcher Weise die Schwärzung der photographischen Platte von der Intensität J und der Belichtungsdauer t abhängt. Unter normalen Verhältnissen ist nach Schwarzschild das Produkt $J \cdot t^p$ maßgebend, in welchem p ungefähr 0,8[6]) ist. Bei einer intermittierenden Belichtung muß man länger belichten, um die gleiche Schwärzung zu erhalten. Der Exponent wird also größer, und es scheint, daß er unter bestimmten Umständen 1 werden kann, so daß dann das Gesetz von Bunsen und Roscoe gelten würde. Nach den Messungen A. E. Webers[7]) soll dieses der Fall sein, wenn die Anzahl der Umdrehungen des Sektors größer ist als 120 in der Minute. Ein derartiges Resultat finden auch F. Eckert und R. Pummerer[8]) sowohl wie H. E. Howe.[9]) A. Odencrants[10]) findet zwar gleichfalls ein Wachsen des p, er meint jedoch, daß das Gesetz von Bunsen und Roscoe nicht angewendet werden darf. Über die Grundlagen, auf denen unsere Methode beruht, besteht wohl noch einige Unsicherheit. Diese wird dadurch vergrößert, daß wir die gerade noch sichtbaren Enden der Linien bestimmen und somit im Gebiet der Unterbelichtung messen. Wir haben deshalb der Einfachheit halber bei der Konstruktion des Sektors die Gültigkeit des Gesetzes von Bunsen und Roscoe angenommen und nachträglich durch Messungen festgestellt, in wieweit diese Annahme richtig ist.



Der erste Sektor wurde so konstruiert, daß die Länge der Spektrallinien proportional wurde der Intensität des Lichtes. Die Veränderungen der Intensität längs der Linie waren dann aber zu gering, um die Länge

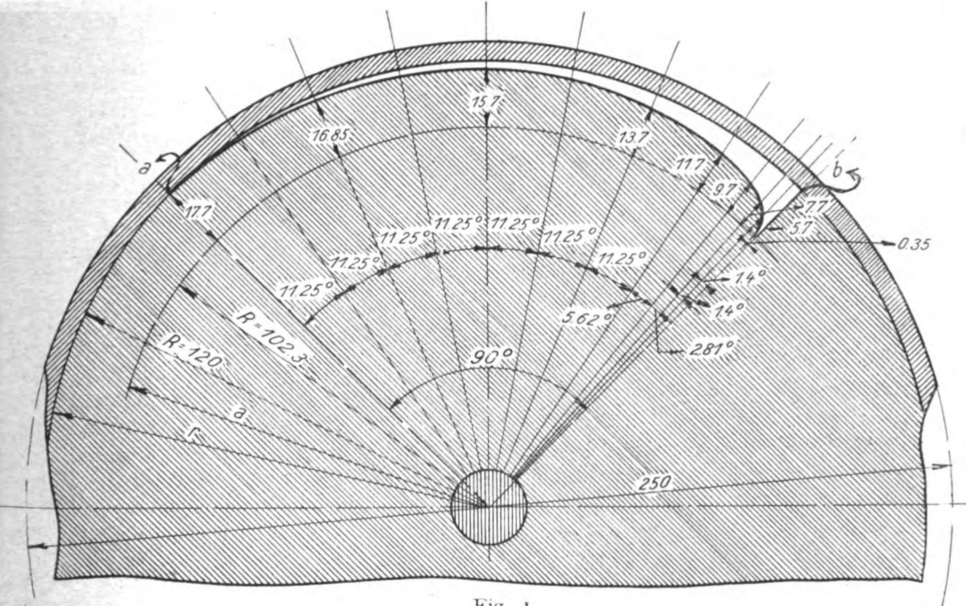


Fig. 1.

bequem messen zu können. Wir gingen deshalb dazu über, einen Sektor herzustellen, bei dem die Länge der Linien proportional wird dem

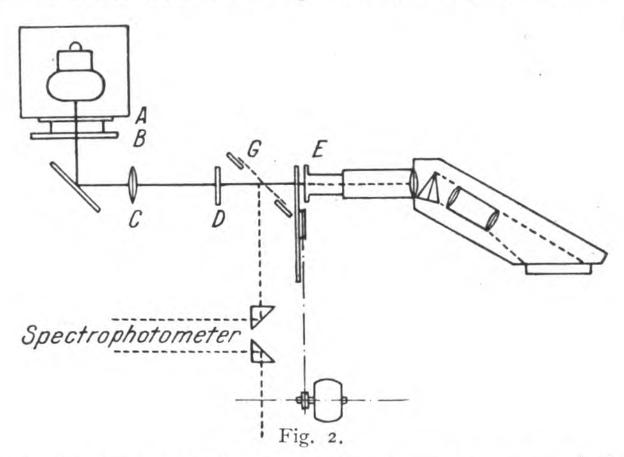


Fig. 2.

Logarithmus der Intensität (Fig. 1). Mit diesem haben wir befriedigende Resultate erhalten. Für den verwandten Sektor galt die Gleichung:

$$\log \frac{J_2}{J_1} = 1{,}5 \ (l_2 - l_1),$$

in der l die Länge der Spektrallinie in cm bedeutet.[11])

III. Einzelne Messungen.

Um die Brauchbarkeit unserer Methode zu untersuchen, führten wir verschiedene Kontrollmessungen aus, von denen wir einige, die an einer Quecksilberbogenlampe ausgeführt wurden, hier mitteilen.[12] Die Einrichtung ist in Fig. 2 dargestellt.

Unter der Quecksilberlampe war eine Platte *A* aus mattem Glas angebracht. Eine zweite derartige Platte *B* wurde durch *A* beleuchtet. Die Beleuchtung von *B* war vollkommen gleichmäßig. *B* wurde mittelst der Linse *C* auf einer dritten Platte *D*, aus Mattglas, abgebildet. Der Spalt des Hilger-Quarzspektrographen wurde von *D* vollkommen gleichmäßig belichtet. Dicht vor dem Spalt *E* war der Sektor angebracht. Bei *G* befand sich ein Spiegel, den man fortnehmen konnte. Mit Hilfe eines Spektralphotometers nach König-Martens konnte die Beleuchtung von *D* in dem Lichte der grünen Quecksilberlinie gemessen werden.

Die Messung vollzog sich nun folgendermaßen. Nachdem die Quecksilberlampe konstant geworden war, wurde die Beleuchtung von *D* mit dem Spektrophotometer bestimmt. Dann wurde der Spiegel *G* weggenommen und die Platte 3 Minuten belichtet. Nach Ablauf derselben wurde *D* wieder photometriert. Die Beleuchtung wurde nun dadurch abgeändert, daß die Linse abgeblendet wurde. Die Messungen wurden wiederholt, und es wurde eine neue Aufnahme gemacht.

Auf diese Weise haben wir einige Serien von Aufnahmen bei verschiedenen Intensitäten gemacht.

Die Längendifferenzen der Spektrallinien wurden in der Weise gemessen, daß die Bilder aufeinander gelegt und so lange verschoben wurden, bis die Spitzen der zu vergleichenden Linien nebeneinander fielen. Sodann wurde der Abstand der dunklen Fußpunkte gemessen. Dadurch, daß man in dieser Weise beide Linien über eine ziemlich große Strecke hin vergleichen kann und beide auf demselben Untergrund erscheinen, kann man die Längendifferenz ziemlich gut bestimmen. Jedoch nicht genauer als $\pm 0{,}2_5$ mm.

Wir fanden bei den Intensitätsverhältnissen 1 : 3,95 : 8,80 mit dem Spektrophotometer gemessen durchschnittlich Längendifferenzen von 3,7 und 6,5 mm. Berechnen wir hieraus die Intensitätsverhältnisse, so finden wir $1 : 3{,}6 : 9{,}4_5$. Diese Abweichungen stimmen überein mit den Längendifferenzen von $0{,}2_7$ und 0,2 mm, besitzen also durchaus den Grad der Genauigkeit, mit dem die Länge der Linien bestimmt werden kann. Ein systematischer Unterschied konnte für die verschiedenen Linien nicht gefunden werden; ausgemessen wurden die Linien mit den Werten 5191—5170, 5461, 4359, 4047 und 3650.

Wir haben die Anwendung des Sektors auch für noch viel größere Intensitätsverhältnisse wie z. B. 1 : 60 und 1 : 100 versucht. Dann war stets die kurze Linie zu kurz. Man kann sich auch gar nicht darüber wundern, daß der Sektor in den extremen Gebieten nicht gut sein kann. Für einige Untersuchungen sind diese aber nicht von Bedeutung, bei diesen wird man unsere Methode mit Erfolg anwenden können. Die geringe Genauigkeit unserer Methode[13] gestattet uns nicht, darüber ein

Urteil zu fällen, ob das Gesetz von Bunsen und Roscoe hier gilt oder nicht. Jedenfalls weisen die gefundenen Abweichungen nicht darauf hin, daß es ungültig sei.

Fassen wir kurz die Vorteile und Nachteile dieser Methode zusammen, dann können wir sagen: Die Methode gibt uns auf einer einzigen photographischen Platte ein übersichtliches Bild von den spektralen Intensitäten auch im ultravioletten Teile des Spektrums, sie ermöglicht es uns, Veränderungen in der Intensität quantitativ zu bestimmen, die Messungen erfordern nur geringe Zeit und man hat nur wenige photographische Platten nötig. Die Genauigkeit der Methode beträgt aber nicht mehr als ungefähr 10 %. Größere Intensitätsverhältnisse als etwa 1 : 20 lassen sich nicht mehr gut bestimmen. Infolge dieser Eigentümlichkeiten wird man diese Methode sehr gut für orientierende Untersuchungen gebrauchen können, um danach mittelst einer genaueren, meistens aber weniger schnellen und übersichtlichen Methode die Einzelheiten zu untersuchen. Derartige Forschungen über Lichtemission der Gase und ihrer Gemische hat der eine von uns damit angestellt. Dabei hat sich die Brauchbarkeit unserer Methode wohl herausgestellt.

Zum Schluß möchten wir auch an dieser Stelle Herrn Dr. G. L. F. Philips unseren herzlichen Dank aussprechen für die Bereitwilligkeit, mit der er es uns ermöglicht hat, diese Untersuchung anzustellen.

Literatur und Anmerkungen.

1) Zum ersten Male erschienen in Versl. Kon. Akad. d. Wetensch, Amsterdam, **26.** 497, 1917.

2) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, III, S. 58.

3) Man vergl. z. B. die Atlasse der Absorptionsspektren von H. S. Uhler und R. W. Wood oder C. E. Kenneth Mees.

4) Hilger, Quarz-Spektrograph C.

5) Eine derartige Einrichtung für sensitometrische Zwecke verwandte E. Belin, Brit. Journ. Phot. **53.** 630. 1906.

6) H. Lux (Zeitschr. f. Bel.-Wesen 1917, S. 83) findet, daß für die auch von uns verwandten Platten von Wratten und Wainwright p von etwa 0,83 bis 6,3 variieren kann, während nach L. Vegard (Ann. d. Phys. **39.** 111. 1912) $p = 0{,}89$ ist.

7) Weber, Annalen der Phys. **45.** 801. 1914.

8) Eckert und Pummerer, Zeitschr. f. physik. Chem. **87.** 605. 1914.

9) Howe, Phys. Rev. **8.** 674. 1916.

10) Odencrants, Zeitschr. f. wiss Phot. **16.** 69, 111. 1916.

11) Nähere Einzelheiten bei Hamburger, Diss. Delft 1917.

12) Andere schon früher angestellte Kontrollversuche findet der Leser in Hamburgers Diss., S. 87, 91, 92, 96. 108 und 113.

13) Eigentlich ist allen photographischen Methoden eine geringe Genauigkeit eigen. A. E. Weber (l. c.) sagt z. B., daß man, wenn abnorme Werte ausgeschlossen werden, dennoch auf einen möglichen Fehler von etwa 8 % rechnen muß.

Eindhoven (Holland), Laboratorium der A. G. Philips Glühlampenfabriken.

(Eingegangen am 30. Dez. 1917.)

Notiz über die Überführung von Photometerflüssigkeiten in Plattenform.

Von

Priv.-Doz. Dr. Walther Hausmann (Wien).

In der nachstehenden Notiz soll kurz die Überführung von Photometerflüssigkeiten in Plattenform mitgeteilt werden, die mittelst Agar-Agaraufschwemmungen vorgenommen wurde. Der Agar-Agar — man wählt hierzu möglichst farblosen Agar — wird folgendermaßen zubereitet. 20 g Agar-Agar werden in 1000 ccm Wasser im Papinschen Topfe gekocht, durch Watte im Heißwassertrichter filtriert, meist zu je 15 ccm in sterilisierte Probiergläser abgefüllt und an zwei aufeinanderfolgenden Tagen je eine halbe Stunde im Wasserdampf sterilisiert. Die so erhaltene Agaraufschwemmung ist in dünnen Schichten nahezu farblos. Sie kann eventuell nach den in der Bakteriologie üblichen Methoden noch weiter von Verunreinigungen befreit werden. Die Verwendung des in bakteriologischen Laboratorien üblichen Agars, der mit Fleischwasser hergestellt wird, ist nicht zweckmäßig.

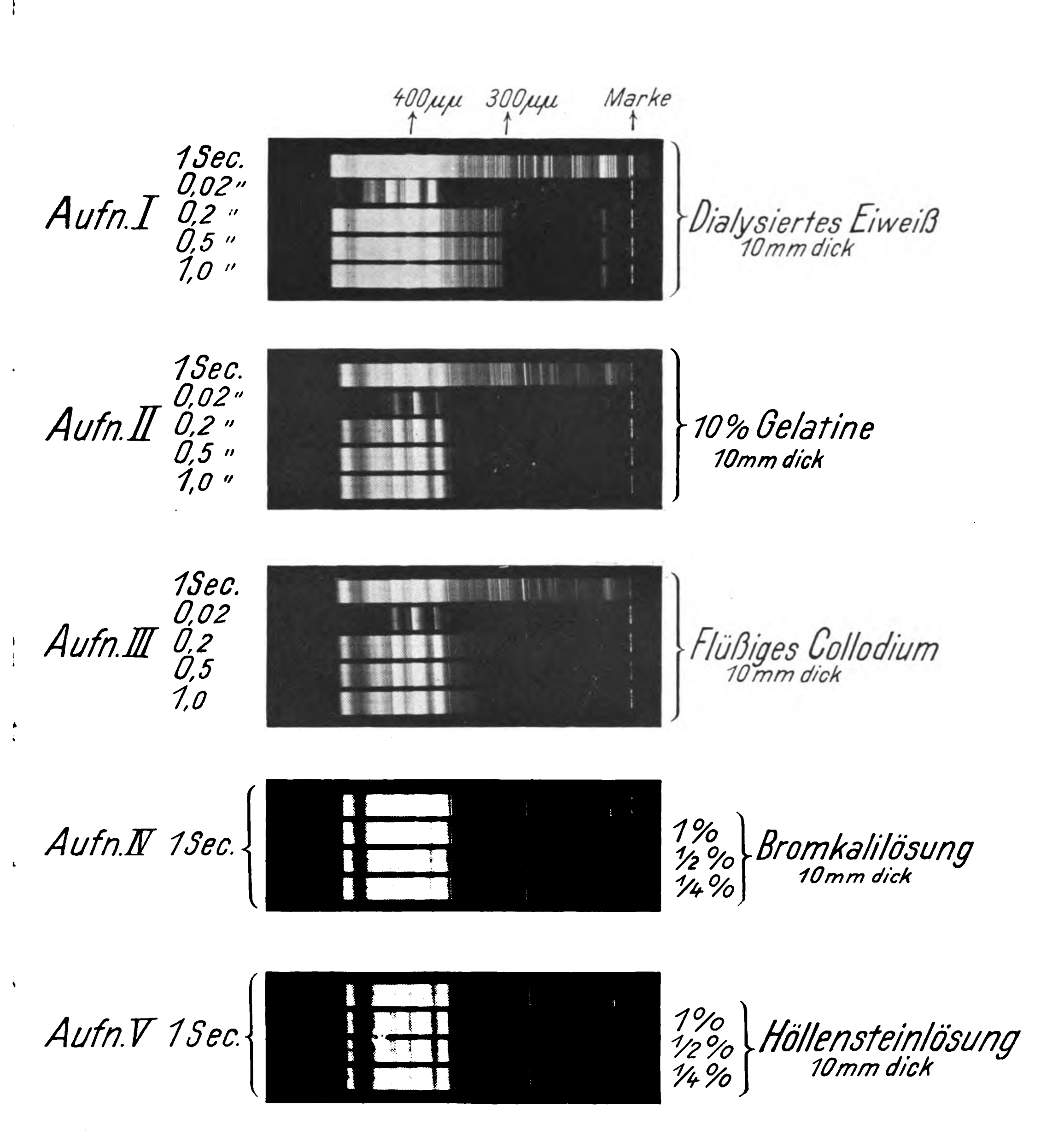
Vor dem Gebrauche wird der in den Probiergläsern erstarrte Agar im kochenden Wasserbade verflüssigt und mit der Photometerflüssigkeit versetzt, z. B. zu 15 ccm verflüssigten Agar-Agars werden 5 ccm Edersche Lösung oder 1—2 ccm der Roussinschen Flüssigkeit zugesetzt. Durch Drehen der Probiergläser zwischen den Händen wird der Agar mit der Photometerflüssigkeit unter Vermeidung von Luftblasen vermischt, hierauf der Inhalt rasch in eine sogenannte Petrischale (Durchmesser etwa 9 cm) gegossen und dort erstarren gelassen. Agar-Agar erstarrt bei etwa 37° C. Man kann diese Agarplatten auch im warmen Zimmer im Gegensatz zu Gelatineplatten stehen lassen. In feuchten, kühlen Räumen kann man derartige mit Deckel versehene Platten einige Tage aufbewahren.

Die mit Ederscher Lösung gegossenen Platten sind fast farblos, die mit Roussinscher Flüssigkeit bräunlich gefärbt. Bestrahlt man nun eine derartige Platte unter Vorschaltung einer geeigneten Blechschablone etwa mit einer Quarzlampe, so heben sich die bestrahlten Anteile der Platte nach kurzer Zeit scharf von den durch das Blech geschützten Partien ab. Die bestrahlten Stellen werden bei Verwendung der Ederlösung undurchsichtig weiß, bei Verwendung der Nitroprussid-Na-Eisenchloridplatten intensiv blau.

Der Nachteil der Photometeragarplatten besteht gegenüber den flüssigen Photometergemischen hauptsächlich in ihrer erheblich geringeren Empfindlichkeit. Der Vorteil liegt in dem Vorzuge des Arbeitens mit der Platte an Stelle der Flüssigkeit, ferner in der Möglichkeit ohne weiteres Vergleichsskalen verwenden zu können.

(Eingegangen am 20. Oktober 1917.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.



Fritz Schanz.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Bekanntmachung.

Die **Zwischenscheine** für die **5% Schuldverschreibungen** und **4 ½% Schatzanweisungen der VII. Kriegsanleihe** können vom

27. Mai d. Js. ab

in die endgültigen Stücke mit Zinsscheinen umgetauscht werden.

Der Umtausch findet bei der **„Umtauschstelle für die Kriegsanleihen", Berlin W 8, Behrenstraße 22,** statt. Außerdem übernehmen sämtliche Reichsbankanstalten mit Kasseneinrichtung bis zum **2. Dezember 1918** die kostenfreie Vermittlung des Umtausches. Nach diesem Zeitpunkt können die Zwischenscheine nur noch unmittelbar bei der „Umtauschstelle für die Kriegsanleihen" in Berlin umgetauscht werden.

Die Zwischenscheine sind mit Verzeichnissen, in die sie nach den Beträgen und innerhalb dieser nach der Nummernfolge geordnet einzutragen sind, während der Vormittagsdienststunden bei den genannten Stellen einzureichen. Für die 5% Reichsanleihe und für die 4½% Reichsschatzanweisungen sind besondere Nummernverzeichnisse anzufertigen; Formulare hierzu sind bei allen Reichsbankanstalten erhältlich.

Firmen und Kassen haben die von ihnen eingereichten Zwischenscheine rechts **oberhalb** der Stücknummer mit ihrem Firmenstempel zu versehen.

Von den Zwischenscheinen für die **I., III., IV., V. und VI. Kriegsanleihe** ist eine größere Anzahl noch immer nicht in die endgültigen Stücke mit den bereits seit 1. April 1915, 1. Oktober 1916, 2. Januar, 1. Juli, 1. Oktober 1917 und 2. Januar d. Js. fällig gewesenen Zinsscheinen umgetauscht worden. Die Inhaber werden aufgefordert, diese Zwischenscheine in ihrem eigenen Interesse möglichst bald bei der **„Umtauschstelle für die Kriegsanleihen", Berlin W 8, Behrenstraße 22,** zum Umtausch einzureichen.

Berlin, im Dezember 1917.

Reichsbank-Direktorium.

Havenstein. v. Grimm.

Metzger & Wittig, Leipzig.


UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 07505 6211

